



101769-223 tesa 1605-WCG

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants : Marc Husemann and Stephan Zöllner
Serial No. : 10/800,341
Filed : March 12, 2004
For : LOW SHRINKBACK HOTMELT PSA, ITS
PREPARATION AND USE
Art Unit : 1713
Examiner : Mei Qi Huang

September 23, 2005

Mail Stop Amendment
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

SIR:

Transmitted herewith is a certified copy of the following application, the foreign priority of which has been claimed under 35 USC 119:

<u>Country</u>	<u>Serial Number</u>	<u>Filing Date</u>
Germany	103 12 062.9	March 18, 2003

It is submitted that this certified copy satisfies all of the requirements of 35 USC 119, and the right of foreign priority should therefore be accorded to the present application.

CONDITIONAL PETITION FOR EXTENSION OF TIME

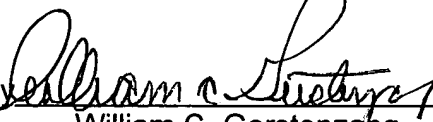
If any extension of time for this response is required, Applicant requests that this be considered a petition therefor. Please charge the required petition fee to Deposit Account No. 14-1263.

ADDITIONAL FEE

Please charge any insufficiency of fees, or credit any excess, to Deposit Account No. 14-1263.

Respectfully submitted,

NORRIS McLAUGHLIN & MARCUS, P.A.

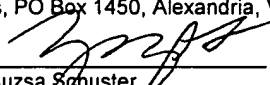
By 
William C. Gerstenzang
Reg. No. 27,552

WCG/zs
Enclosure: DE 103 12 062.9

875 Third Avenue, 18th Floor
New York, NY 10022
(212) 808-0700
Fax: (212) 808-0844

CERTIFICATE OF EXPRESS MAILING

I hereby certify that the foregoing Transmittal of Priority Document is being deposited with the United States Postal Service as Express Mail Label No. EV596387959US and is addressed to Mail Stop Amendment, Commissioner for Patents, PO Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450

By 
Zsuzsa Schuster
Date: September 23, 2005

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 12 062.9

Anmeldetag: 18. März 2003

Anmelder/Inhaber: tesa AG, 20253 Hamburg/DE

Bezeichnung: Schmelzhaftkleber mit geringem Rückschumpf,
Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung

IPC: C 09 J, C 08 K

D angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
s ünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. August 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Schäfer

**tesa Aktiengesellschaft
Hamburg**

5

Beschreibung

**Schmelzhaftkleber mit geringem Rückschrumpf, Verfahren zu seiner Herstellung
und Verwendung**

10 Die Erfindung betrifft Schmelzhaftkleber, insbesondere Acrylschmelzhaftkleber mit einem geringen Rückschrumpf nach Extrusionsbeschichtung, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung zur Herstellung von Haftklebebandern.

15 Für industrielle Haftklebeband-Anwendungen werden sehr häufig Polyacrylathaftklebemassen eingesetzt. Polyacrylate besitzen diverse Vorteile gegenüber anderen Elastomeren. Sie sind sehr stabil gegenüber UV-Licht, Sauerstoff und Ozon. Synthetische und Naturkautschukklebemassen enthalten zumeist Doppelbindungen, die diese Klebemassen gegen die vorher genannten Umwelteinflüsse instabil machen. Ein weiterer Vorteil von Polyacrylaten ist ihre Einsatzfähigkeit in einem relativ weiten
20 Temperaturbereich.

Polyacrylathaftklebemassen werden in der Regel in Lösung durch freie radikalische Polymerisation hergestellt. Die Polyacrylate werden generell in Lösung über einen Streichbalken auf das entsprechende Trägermaterial beschichtet und anschließend
25 getrocknet. Zur Steigerung der Kohäsion wird das Polymer üblicherweise vernetzt. Diese Härtung verläuft thermisch oder durch UV-Vernetzung oder durch Elektronenstrahl-Härtung. Der beschriebene Prozess ist relativ kostenaufwendig und ökologisch bedenklich, da das Lösungsmittel in der Regel nicht recycelt wird und ein hoher Verbrauch an organischen Lösungsmitteln eine hohe Umweltbelastung bedeutet. Weiterhin ist es
30 sehr schwierig, Haftklebebander mit hohem Masseauftrag blasenfrei herzustellen.

Eine Verbesserung dieser Nachteile bedeutet der Heißschmelz-Prozess (Hotmelt-Prozess). Hier wird der Haftkleber in der Schmelze auf das Trägermaterial aufgetragen.

Mit dieser neuen Technik sind aber auch Einschränkungen verbunden. Vor der Beschichtung muss der Haftklebmasse das Lösungsmittel in einem Trocknungsextruder entzogen werden. Der Trocknungsprozess ist mit einer relativ hohen Temperatur und Schereinwirkung verbunden, so dass besonders hochmolekulare Polyacrylathafklebmassen stark geschädigt werden. Die Acrylathafklebmasse vergelt oder der niedermolekulare Anteil wird durch Molekulargewichtsabbau stark angereichert. Beide Effekte sind unerwünscht, da sie für die Anwendung nachteilig sind. Die Klebmasse lässt sich entweder nicht mehr beschichten oder die klebtechnischen Eigenschaften der Haftklebmasse verändern sich, da z. B. bei Einwirken einer Scherkraft auf die Klebmasse die niedermolekularen Anteile als Gleitmittel wirken und so zu einem vorzeitigen Versagen der Klebmasse führen.

Die verringerte Scherfestigkeit kann nur schwer kompensiert werden. Eine Möglichkeit besteht in der Anhebung der Polarität, beispielsweise durch erhöhte Anteile an Acrylsäure. Auf diesem Weg steigt zwar die Scherfestigkeit an, aber auch die Glasübergangstemperatur. Bei sehr hohen Mengen an Acrylsäure versprödet das Polymer und die Klebkraft und der Tack sinken deutlich ab.

Eine weitere Möglichkeit besteht in einer erhöhten Vernetzung des Schmelzhaftklebers. In diesem Fall wird die Masse stärker vernetzt (erhöhter Gelwert) und die Steifigkeit des Systems und damit auch die Scherfestigkeit nimmt zu. Nachteilig ist auch hier wiederum die bei hohen Vernetzungsgraden eintretende Verlackung.

Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Kohäsion bietet der Zusatz von Füllstoffen, die wiederum durch Wechselwirkungen mit dem Schmelzhaftkleber die Kohäsion ansteigen lassen. In Analogie zur Problematik der ansteigenden Acrylsäureanteile im Polyacrylschmelzhaftkleber sinkt auch in diesem Fall die Klebkraft deutlich ab.

Ein weiterer Nachteil von Acrylschmelzhaftklebern ist die auftretende Orientierung nach der Extrusionsbeschichtung. Während der Beschichtung wird der Schmelzkleber durch eine Düse gepresst und anschließend mit dem Übertrag auf das Trägermaterial noch einmal gereckt. Auf diese Weise orientieren sich die Polymerketten, um dann sich auf dem Trägermaterial wieder in den ursprünglichen Zustand der Unordnung (thermodynamisches Grundprinzip der Entropiezunahme) zurückzubewegen. Dies äußert sich visuell in einem so genannten Rückschrumpf der Haftklebmasse, der zwar in einzelnen Fällen

gewollt sein kann, aber im Vergleich zur konventionellen Lösungsmittelbeschichtung ungewöhnlich ist.

Die bereits genannten Maßnahmen zur Erhöhung der Polarität bzw. der Zusatz von Füllstoffen sind in diesem Fall ebenfalls kontraproduktiv, da durch die beschriebenen Wechselwirkungen sich auch die Orientierung verstärkt.

Es besteht somit der Bedarf für einen Acrylatschmelzhaftkleber, der die oben genannten Nachteile nicht aufweist, das heißt neben einer hohen Scherfestigkeit und einer hohen Klebkraft auch auf unpolaren Oberflächen zudem einen nur sehr geringen Rückschumpf nach der Extrusionsbeschichtung aufweist.

Gelöst wird diese Aufgabe durch einen Schmelzhaftkleber mit einer speziellen Zusammensetzung.

Der erfindungsgemäße Schmelzhaftkleber umfasst mindestens eine Polyacrylatkomponente und einen Calciumcarbonat-haltigen Füllstoffzusatz, der vorzugsweise Kreide ist. Die mindestens eine Polyacrylatkomponente,

- basiert mit zumindest einem Massenanteil von 50 Gew.-% auf mindestens einem Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester der allgemeinen Formel (I)



wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 ist und R_2 ein unverzweigter, verzweigter, oder cyclischer Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen ist, und

- ist im Wesentlichen frei von polaren Gruppen, insbesondere Carbonsäure- oder Hydroxygruppen.

Weitere Unteransprüche betreffen vorteilhafte Weiterentwicklungen.

Der erfindungsgemäße Schmelzhaftkleber weist einen Rückschumpf nach Extrusionsbeschichtung (gemessen nach Testmethode A, Rückschumpfmessung im freien Film, s.u.) von höchstens 5 %, insbesondere von höchstens 4 %, speziell von höchstens 3 %, auf.

Es hat sich insbesondere als vorteilhaft erwiesen, wenn die Polyacrylate der Polyacrylatkomponente eine mittlere Molmasse M_w von höchstens 500.000 g/mol,

insbesondere von höchstens 450.000 g/mol, besonders bevorzugt von höchstens 400.000 g/mol, aufweisen.

Ferner weist der Calciumcarbonat-haltige Füllstoffzusatz vorzugsweise einen auf die Polyacrylatkomponente bezogenen Massenanteil von mindestens 10 Gew.-%, insbesondere von mindestens 15 Gew.-%, auf. Bei diesen bevorzugten Anteilen verändern sich die klebtechnischen Eigenschaften (Scherfestigkeit bei RT, Sofortklebkraft auf Stahl und PE) durch den Füllstoffzusatz praktisch nicht. Es können hier verschiedene Kreideformen eingesetzt werden, wobei besonders bevorzugt Mikrosöhl-Kreide (Fa. Söhlde) eingesetzt wird.

Unter orientierte Haftklebmassen wird im Folgenden die Tendenz verstanden, sich nach einer Streckung in eine vorgegebene Richtung durch das so genannte entropieelastische Verhalten in den Ausgangszustand zurückzubewegen.

Die Monomere werden bevorzugt dermaßen gewählt, dass die resultierenden Polymere bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen als Haftklebmassen eingesetzt werden können, insbesondere derart, dass die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften entsprechend des „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989) besitzen.

In einer sehr bevorzugten Weise werden solche Acrylat- beziehungsweise Methacrylat-Monomere eingesetzt, die Acryl- oder Methacrylsäureester mit Alkylgruppen mit 4 bis 14 C-Atomen, vorzugsweise mit 4 bis 9 C-Atome umfassen. Spezifische Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, und deren verzweigten Isomere, wie z. B. Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat.

Weitere einsetzbare Verbindungsklassen sind (Meth)Acrylate mit überbrückten Cycloalkylresten mit mindestens 6 C-Atomen. Die Cycloalkylalkohole können auch substituiert sein, etwa durch C₁- bis C₆-Alkylgruppen, Halogenid- oder Cyanogruppen oder dergleichen. Spezifische Beispiele sind Cyclohexylmethacrylate, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylate und 3,5-Dimethyladamantylacrylat.

Nach einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung basiert die mindestens eine Polyacrylatkomponente neben dem mindestens einem Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester auf mindestens einem Comonomer.

5

Als weitere Comonomere können insbesondere auch moderat basische Monomere einfach oder zweifach N-alkylsubstituierte Amide, insbesondere Acrylamide eingesetzt werden, beispielsweise N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylactam, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

10

15

Weitere Beispiele für geeignete Comonomere sind Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Glyceridylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, Glycerylmethacrylat und Tetrahydrofurfurylacrylat, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

20

In einer weiteren sehr bevorzugten Vorgehensweise werden als Comonomere Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in α -Stellung eingesetzt. Auch hier seien nicht ausschließlich einige Beispiele genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Acrylonitril.

25

Weiterhin werden optional in einer weiteren Vorgehensweise Photoinitiatoren mit einer copolymerisierbaren Doppelbindung als Comonomer eingesetzt. Als Photoinitiatoren sind Norrish-I- und -II-Photoinitiatoren geeignet. Beispiele sind z. B. Benzoinacrylat und ein acyliertes Benzophenon der Fa. UCB (Ebecryl P 36®). Im Prinzip können alle dem Fachmann bekannten Photoinitiatoren copolymerisiert werden, die das Polymer über einen Radikalmechanismus unter UV-Bestrahlung vernetzen können. Ein Überblick über mögliche einsetzbare Photoinitiatoren, die mit einer Doppelbindung funktionalisiert werden können, wird in Fouassier: „Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications“, Hanser-Verlag, München 1995, gegeben.

30

35

Ergänzend wird Carroy et al. in „Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints“, Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Vorgehensweise werden zu den beschriebenen Comonomeren Monomere hinzugesetzt, die eine hohe statische Glasübergangstemperatur besitzen. Als Komponenten eignen sich aromatische Vinylverbindungen, beispielsweise Styrol, wobei bevorzugt die aromatischen Kerne aus C₄- bis C₁₈-Bausteinen bestehen und auch Heteroatome enthalten können. Besonders bevorzugte Beispiele sind 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, Methylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 4-Vinylbenzoesäure, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butylphenylmethacrylat, 4-Biphenylacrylat, 4-Biphenylmethacrylat, 2-Naphthylacrylat, 2-Naphthylmethacrylat sowie Mischungen aus diesen Monomeren, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

Zur Weiterentwicklung können den erfinderischen Haftklebmassen Harze beigemischt sein. Als zuzusetzende klebrigmachende Harze sind ausnahmslos alle vorbekannten und in der Literatur beschriebenen Klebharze einsetzbar. Genannt seien stellvertretend die Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze, deren disproportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze, die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze und Terpenphenolharze sowie C₅-, C₉- sowie andere Kohlenwasserstoffharze. Beliebige Kombinationen dieser und weiterer Harze können eingesetzt werden, um die Eigenschaften der resultierenden Klebmasse wunschgemäß einzustellen. Im Allgemeinen lassen sich alle mit dem entsprechenden Polyacrylat kompatiblen (löslichen) Harze einsetzen, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze. Auf die Darstellung des Wissensstandes im „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, 1989) sei ausdrücklich hingewiesen.

Weiterhin können optional Weichmacher (Plastifizierungsmittel), Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel, z. B. in Form von primären und sekundären Antioxidantien oder in Form von Lichtschutzmitteln zugesetzt sein.

Zusätzlich können Vernetzer und Promotoren zur Vernetzung beigemischt werden. Geeignete Vernetzer für die Elektronenstrahlvernetzung und UV-Vernetzung sind beispielsweise bi- oder multifunktionelle Acrylate, bi- oder multifunktionelle Isocyanate (auch in blockierter Form) oder bi- oder multifunktionelle Epoxide.

5

Zu einer optionalen Vernetzung - wenn auch nicht zu bevorzugenden Vernetzung - mit UV-Licht können den Polyacrylathafklebmassen UV-absorbierende Photoinitiatoren zugesetzt werden. Nützliche Photoinitiatoren, welche sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651® von Fa. Ciba Geigy®), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte α -Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxypropiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthyl sulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(O-ethoxycarbonyl)oxim.

10

15

Die oben erwähnten und weitere einsetzbare Photoinitiatoren und andere vom Typ Norrish I oder Norrish II können folgenden Reste enthalten: Benzophenon-, Acetophenon-, Benzil-, Benzoin-, Hydroxyalkylphenon-, Phenylcyclohexylketon-, Anthrachinon-, Trimethylbenzoylphosphinoxid-, Methylthiophenylmorpholinketon-, Aminoketon-, Azobenzoin-, Thioxanthon-, Hexarylbisimidazol-, Triazin-, oder Fluorenon, wobei jeder dieser Reste zusätzlich mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Alkyloxygruppen und/oder einer oder mehreren Aminogruppen oder Hydroxygruppen substituiert sein kann. Ein repräsentativer Überblick wird von Fouassier: „Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications“, Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend kann Carroy et al. in „Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints“, Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London herangezogen werden.

20

25

Herstellverfahren für die erfinderischen Haftklebmassen

30

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des Schmelzhaftklebers wird

- (a) durch zumindest teilweise Polymerisation mindestens eines Acrylsäureesters und/oder Methacrylsäureesters der allgemeinen Formel $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ mit den oben genannten Bedeutungen, gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Comonomers, mindestens eine Polyacrylatkomponente hergestellt und

35

(b) vor oder nach der Polymerisation ein Calciumcarbonat-haltiger Füllstoff zugemengt.

Zur Polymerisation werden die Monomere dermaßen gewählt, dass die resultierenden Polymere bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen als Haftklebmassen eingesetzt werden können, insbesondere derart, dass die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften entsprechend des „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989) besitzen. Zur Erzielung einer bevorzugten Glasübergangstemperatur T_G der Polymere von $T_G \leq 25^\circ\text{C}$ werden entsprechend dem vorstehend gesagten die Monomere sehr bevorzugt derart ausgesucht und die mengenmäßige Zusammensetzung der Monomermischung vorteilhaft derart gewählt, dass sich nach der **Fox**-Gleichung (G1) (vgl. T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) der gewünschte T_G -Wert für das Polymer ergibt.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (\text{G1})$$

Hierin repräsentiert n die Laufzahl über die eingesetzten Monomere, w_n den Massenanteil des jeweiligen Monomers n (Gew.-%) und $T_{G,n}$ die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus den jeweiligen Monomeren n in Kelvin.

Zur Herstellung der Poly(meth)acrylat-Komponente werden vorteilhaft konventionelle radikalische Polymerisationen mit den Monomeren, gegebenenfalls in Gegenwart der Comonomere durchgeführt. Für die bevorzugt photoinitiert radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden bevorzugt Initiatorsysteme eingesetzt, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxo-Initiatoren. Prinzipiell eignen sich jedoch alle für Acrylate dem Fachmann geläufigen, üblichen Initiatoren. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist in Houben Weyl (Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 19a, S. 60 – 147) beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise in Analogie angewendet.

Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen, als einige nicht ausschließliche Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-*t*-butylperoxid, Azodiisosaurebutyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Diisopropyl-

percarbonat, t-Butylperoktoat, Benzpinacol. In einer sehr bevorzugten Auslegung wird als radikalischer Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexancarbonsäurenitril) (Vazo 88™ der Fa. DuPont) oder Azodisobutyronitril (AIBN) verwendet.

- 5 Der CaCO_3 -haltige Füllstoff, insbesondere Kreide, kann den Monomeren vor der Polymerisation und/oder nach Beendigung der Polymerisation beigemischt werden.

- 10 Die mittleren Molekulargewichte M_w der bei der radikalischen Polymerisation entstehenden Haftklebemassen werden sehr bevorzugt derart gewählt, dass sie in einem Bereich M_w von $< 400.000 \text{ g/mol}$ liegen. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes erfolgt über Größenausschlusschromatographie (GPC) oder Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS).

- 15 Die Polymerisation kann in Substanz, in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel, in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser durchgeführt werden. Es wird dabei angestrebt, die verwendete Lösungsmittelmenge so gering wie möglich zu halten. Geeignete organische Lösungsmittel sind reine Alkane (z.B. Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Benzol, Toluol, Xylol), Ester (z. B. Essigsäureethylester, 20 Essigsäurepropyl-, -butyl- oder -hexylester), halogenierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Chlorbenzol), Alkanole (z. B. Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether) und Ether (z. B. Diethylether, Dibutylether) oder Gemische davon. Die wässrigen Polymerisationsreaktionen können mit einem mit Wasser mischbaren oder hydrophilen Colösungsmittel versetzt werden, um zu gewährleisten, dass das Reaktionsgemisch während des Monomerumsatzes in Form einer homogenen Phase vorliegt. 25 Vorteilhaft verwendbare Colösungsmittel für die vorliegende Erfindung werden gewählt aus der folgenden Gruppe, bestehend aus aliphatischen Alkoholen, Glycolen, Ethern, Glycolethern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidinonen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, 30 Organosulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivaten, Hydroxyetherderivaten, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen, sowie Derivaten und Gemischen davon.

Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 2 und 72 Stunden. Je höher die Reaktionstemperatur gewählt werden kann, das heißt, je höher die

thermische Stabilität des Reaktionsgemisches ist, desto geringer kann die Reaktionsdauer gewählt werden.

5 Zur Initiierung der Polymerisation ist für die thermisch zerfallenden Initiatoren der Eintrag von Wärme essenziell. Die Polymerisation kann für die thermisch zerfallenden Initiatoren durch Erwärmen auf 50 bis 160 °C, je nach Initiatortyp, initiiert werden.

10 Für die Herstellung kann es auch von Vorteil sein, die Acrylathaftklebmassen in Substanz zu polymerisieren. Hier eignet sich insbesondere, die Präpolymerisationstechnik einzusetzen. Die Polymerisation wird mit UV-Licht initiiert, aber nur bis zu einem geringen Umsatz von ca. 10 – 30 % geführt. Anschließend kann dieser Polymersirup z. B. in Folien eingeschweißt werden (im einfachsten Fall Eiswürfel) und dann in Wasser zu hohem Umsatz durchpolymerisiert werden. Diese Pellets lassen sich dann als Acrylatschmelzkleber einsetzen, wobei für den Aufschmelzvorgang
15 besonders bevorzugt Folienmaterialien eingesetzt werden, die mit dem Polyacrylat kompatibel sind. Auch für diese Präparationsmethode lassen sich die thermisch-leitfähigen Materialzusätze vor oder nach der Polymerisation zusetzen.

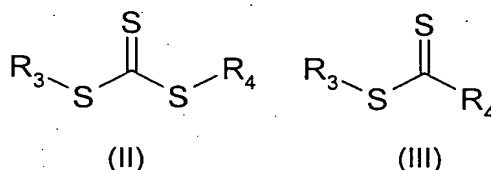
20 Ein anderes vorteilhaftes Herstellungsverfahren für die Poly(meth)acrylathaftklebmassen ist die anionische Polymerisation. Hier werden als Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z. B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

25 Das lebende Polymer wird in diesem Fall im Allgemeinen durch die Struktur $P_L(A)-Me$ repräsentiert, wobei Me ein Metall der Gruppe I, wie z.B. Lithium, Natrium oder Kalium, und $P_L(A)$ ein wachsender Polymerblock ist. Die Molmasse des herzustellenden Polymers wird durch das Verhältnis von Initiatorkonzentration zu Monomerkonzentration kontrolliert. Als geeignete Polymerisationsinitiatoren eignen sich z. B. n-Propyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium, 2-Naphthyllithium, Cyclohexyllithium oder Octyllithium,
30 wobei diese Aufzählung nicht den Anspruch auf Vollständigkeit besitzt. Ferner sind Initiatoren auf Basis von Samarium-Komplexen zur Polymerisation von Acrylaten bekannt (Macromolecules, 1995, 28, 7886) und hier einsetzbar.

35 Weiterhin lassen sich auch difunktionelle Initiatoren einsetzen, wie beispielsweise 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiobutan oder 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithioisobutan. Coiniti-

atoren lassen sich ebenfalls einsetzen. Geeignete Coinitiatoren sind unter anderem Lithiumhalogenide, Alkalimetallalkoxide oder Alkylaluminium-Verbindungen. In einer sehr bevorzugten Version sind die Liganden und Coinitiatoren so gewählt, dass Acrylatmonomere, wie z. B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, direkt polymerisiert werden können und nicht im Polymer durch eine Umesterung mit dem entsprechenden Alkohol generiert werden müssen.

Zur Herstellung von Polyacrylathafklebmassen mit einer engen Molekulargewichtsverteilung eignen sich auch kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden. Zur Polymerisation wird dann bevorzugt ein Kontrollreagenz der allgemeinen Formel eingesetzt:



worin R_3 und R_4 unabhängig voneinander oder gleich sind gewählt aus der Gruppe

- verzweigte und unverzweigte C_1 - bis C_{18} -Alkylreste; C_3 - bis C_{18} -Alkenylreste; C_3 - bis C_{18} -Alkynylreste;
- C_1 - bis C_{18} -Alkoxyreste;
- durch zumindest eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom oder einen Silylether substituierte C_1 - bis C_{18} -Alkylreste; C_3 - bis C_{18} -Alkenylreste; C_3 - bis C_{18} -Alkynylreste;
- C_2 - C_{18} -Hetero-Alkylreste mit mindestens einem O-Atom und/oder einer NR^* -Gruppe in der Kohlenstoffkette, wobei R^* ein beliebiger (insbesondere organischer) Rest sein kann;
- mit zumindest einer Estergruppe, Aminogruppe, Carbonatgruppe, Cyanogruppe, Isocyanogruppe und/oder Epoxidgruppe und/oder mit Schwefel substituierte C_1 - C_{18} -Alkylreste, C_3 - C_{18} -Alkenylreste, C_3 - C_{18} -Alkynylreste;
- C_3 - C_{12} -Cycloalkylreste;
- C_6 - C_{18} -Aryl- oder Benzylreste;
- Wasserstoff.

Kontrollreagenzien des Typs (II) bestehen bevorzugt aus folgenden weiter eingeschränkten Verbindungen:

Halogenatome sind hierbei bevorzugt F, Cl, Br oder I, mehr bevorzugt Cl und Br. Als Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylreste in den verschiedenen Substituenten eignen sich hervorragend sowohl lineare als auch verzweigte Ketten.

5

Beispiele für Alkylreste, welche 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, 2-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl. Beispiele für Alkenylreste mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-butenyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, Isododecenyl und Oleyl. Beispiele für Alkynyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, n-2-Octinyl und n-2-Octadecinyl.

10

15

Beispiele für Hydroxy-substituierte Alkylreste sind Hydroxypropyl, Hydroxybutyl oder Hydroxyhexyl. Beispiele für Halogen-substituierte Alkylreste sind Dichlorobutyl, Monobromobutyl oder Trichlorohexyl.

20

Ein geeigneter C₂-C₁₈-Hetero-Alkylrest mit mindestens einem O-Atom in der Kohlenstoffkette ist beispielsweise $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

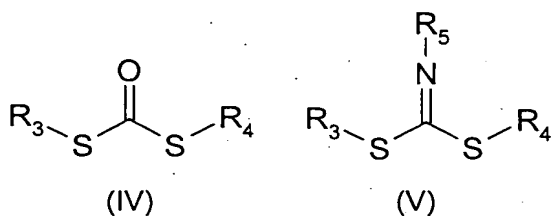
Als C₃-C₁₂-Cycloalkylreste dienen beispielsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Trimethylcyclohexyl.

Als C₆-C₁₈-Arylreste dienen beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Benzyl, 4-tert.-Butylbenzyl- oder weitere substituierte Phenyl, wie z.B. Ethyl, Toluol, Xylol, Mesitylen, Isopropylbenzol, Dichlorobenzol oder Bromtoluol.

Die vorstehenden Auflistungen dienen nur als Beispiele für die jeweiligen Verbindungsgruppen und besitzen keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

30

Weiterhin sind auch Verbindungen der folgenden Typen als Kontrollreagenzien einsetzbar,



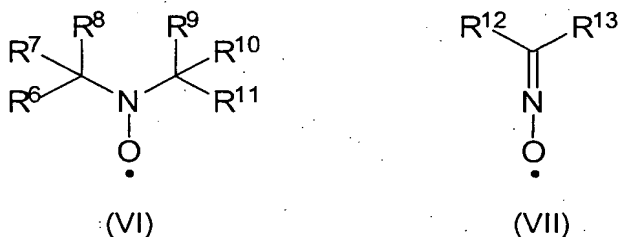
wobei R_5 ebenfalls unabhängig von R_3 und R_4 aus der oben aufgeführten Gruppe für diese Reste gewählt werden kann.

5

Beim konventionellen ‚RAFT-Prozess‘ wird zumeist nur bis zu geringen Umsätzen polymerisiert (WO 98/01478 A1), um möglichst enge Molekulargewichtsverteilungen zu realisieren. Durch die geringen Umsätze lassen sich diese Polymere aber nicht als Haftklebmassen und insbesondere nicht als Schmelzhaftkleber einsetzen, da der hohe Anteil an Restmonomeren die klebtechnischen Eigenschaften negativ beeinflusst, die Restmonomere im Aufkonzentrationsprozess das Lösungsmittelrecyclat verunreinigen und die entsprechenden Selbstklebebänder ein sehr hohes Ausgasungsverhalten zeigen würden. Um diesen Nachteil niedriger Umsätze zu umgehen, wird in einer besonders bevorzugten Vorgehensweise die Polymerisation mehrfach initiiert.

15

Als weitere kontrollierte radikalische Polymerisationsmethode können Nitroxid-gesteuerte Polymerisationen durchgeführt werden. Zur Radikalstabilisierung werden in günstiger Vorgehensweise Nitroxide des Typs (VI) oder (VII) eingesetzt:



20

25

wobei $\text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}$ unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod
 - ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein können,
 - iii) Ester $-\text{COOR}^{14}$, Alkoxide $-\text{OR}^{15}$ und/oder Phosphonate $-\text{PO}(\text{OR}^{16})_2$,
- wobei $\text{R}^{14}, \text{R}^{15}$ oder R^{16} für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

30

Verbindungen der (VI) oder (VII) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein (vorrangig in dem Sinne, dass zumindest einer der oben genannten Reste eine derartige Polymerkette darstellt) und somit zum Aufbau von Polyacrylathafklebmassen genutzt werden.

Mehr bevorzugt werden kontrollierte Regler für die Polymerisation von Verbindungen folgender Typen eingesetzt:

- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxyimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
- Di-t-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid
- t-Butyl-t-amyl Nitroxid.

Eine Reihe weiterer Polymerisationsmethoden, nach denen die Haftklebmassen in alternativer Vorgehensweise hergestellt werden können, lassen sich aus dem Stand der Technik wählen. Die US 4,581,429 A offenbart ein kontrolliert radikalisches Polymerisationsverfahren, das als Initiator eine Verbindung der Formel $R'R''N-O-Y$ anwendet, worin Y eine freie radikalische Spezies ist, die ungesättigte Monomere polymerisieren kann. Die Reaktionen weisen aber im Allgemeinen geringe Umsätze auf. Besonders problematisch ist die Polymerisation von Acrylaten, die nur zu sehr geringen Ausbeuten und Molmassen abläuft. Die WO 98/13392 A1 beschreibt offenkettige Alkoxyaminverbindungen, die ein symmetrisches Substitutionsmuster aufweisen. Die EP 735 052 A1 offenbart ein Ver-

fahren zur Herstellung thermoplastischer Elastomere mit engen Molmassenverteilungen. Die WO 96/24620 A1 beschreibt ein Polymerisationsverfahren, bei dem sehr spezielle Radikalverbindungen wie z. B. phosphorhaltige Nitroxide, die auf Imidazolidin basieren, eingesetzt werden. Die WO 98/44008 A1 offenbart spezielle Nitroxyle, die auf Morpholinen, Piperazinonen und Piperazindionen basieren. Die DE 199 49 352 A1 beschreibt heterozyklische Alkoxyamine als Regulatoren in kontrolliert radikalischen Polymerisationen. Entsprechende Weiterentwicklungen der Alkoxyamine bzw. der korrespondierenden freien Nitroxide verbessern die Effizienz zur Herstellung von Polyacrylaten (Hawker, Beitrag zur Hauptversammlung der American Chemical Society, Frühjahr 1997; Husemann, Beitrag zum IUPAC World-Polymer Meeting 1998, Gold Coast).

Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode läßt sich in vorteilhafter Weise zur Synthese der Polyacrylathafklebmassen die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) einsetzen, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Ag- oder Au-Komplexe (EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1) eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Schriften US 5,945,491 A, US 5,854,364 A und US 5,789,487 A beschrieben.

Beschichtungsverfahren, Ausrüstung des Trägermaterials mit der Haftklebemasse

Zur Herstellung von Haftklebmassen werden die oben beschriebenen Polymere bevorzugt als Hotmelt-Systeme (also aus der Schmelze) beschichtet. Für das Herstellungsverfahren kann es daher erforderlich sein, das Lösungsmittel von der Haftklebemasse zu entfernen. Hier können im Prinzip alle dem Fachmann bekannten Verfahren eingesetzt werden. Ein sehr bevorzugtes Verfahren ist die Aufkonzentration über einen Ein- oder Doppelschneckenextruder. Der Doppelschneckenextruder kann gleich- oder gegenläufig betrieben werden. Das Lösungsmittel oder Wasser wird bevorzugt über mehrere Vakuumstufen abdestilliert. Zudem wird je nach Destillationstemperatur des Lösungsmittels gegengeheizt. Die Restlösungsmittelanteile betragen bevorzugt < 1 %, mehr bevorzugt < 0,5 % und sehr bevorzugt < 0,2 %. Der Hotmelt wird aus der Schmelze weiterverarbeitet.

Weiterhin wird in einer sehr bevorzugten Auslegung der Kreidefüllstoff zu dem Acrylathotmelt in der Schmelze hinzugegeben. Zum homogenen Compoundieren in die Schmelze wird bevorzugt ein Doppelschneckenextruder oder ein Planetwalzenextruder eingesetzt.

In dem bevorzugten Verfahren wird der Schmelzhaftkleber durch eine Extrusionsdüse beschichtet. Die verwendeten Extrusionsdüsen können vorteilhaft aus einer der folgenden Kategorien stammen: T-Düse, Fischeschwanz-Düse und Bügel-Düse. Die einzelnen Typen unterscheiden sich durch die Gestalt ihres Fließkanals. Durch die Form der Extrusionsdüse kann ebenfalls die Orientierung innerhalb des Schmelzhaftklebers minimiert werden. Zur Beschichtung wird besonders bevorzugt mit einer Bügeldüse auf einen Träger beschichtet, und zwar derart, dass durch eine Relativbewegung von Düse zu Träger eine Polymerschicht auf dem Träger entsteht.

Die Zeitdauer zwischen der Beschichtung und der Vernetzung ist gering. In einer bevorzugten Vorgehensweise wird nach weniger als 60 Minuten vernetzt, in einer mehr bevorzugten Vorgehensweise nach weniger 3 Minuten, in einer äußerst bevorzugten Vorgehensweise im in-line Verfahren nach weniger als 10 Sekunden.

Bei dem mit dem erfinderischen Schmelzhaftkleber ausgerüsteten Trägermaterial kann es sich um ein ein- oder doppelseitiges Klebeband handeln.

In einer Ausführung werden Transfer-Tapes hergestellt. Als Trägermaterial eignen sich z.B. alle silikonisierten oder fluorierten Folien mit einer Releasewirkung. Als Folienmaterialien seien hier nur beispielhaft BOPP, MOPP, PET, PVC, PUR, PE, PE/EVA, EPDM, PP und PE genannt. Weiterhin lassen sich für Transfertapes auch Trennpapiere (Glassine Papiere, Kraft Papiere, polyolefinisch beschichtete Papiere) einsetzen.

Zur optionalen UV-Vernetzung wird das Haftklebeband mittels kurzwelliger ultravioletter Bestrahlung in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 400 nm, je nach verwendetem UV-Photoinitiator, bestrahlt, insbesondere unter Verwendung von Quecksilber-Hochdruck- oder -Mitteldruck-Lampen bei einer Leistung von 80 bis 240 W/cm. Die Bestrahlungsintensität wird der jeweiligen Quantenausbeute des UV-Photoinitiators, dem einzustellenden Vernetzungsgrad und dem Maß der Orientierung angepasst.

In einem sehr zu bevorzugenden Vernetzungsverfahren wird die Haftklebmasse mit Elektronenstrahlen vernetzt. Typische Bestrahlungsvorrichtungen, die zum Einsatz kommen können, sind Linearkathodensysteme, Scannersysteme bzw. Segmentkathodensysteme, sofern es sich um Elektronenstrahlbeschleuniger handelt. Eine ausführliche Beschreibung des Standes der Technik und die wichtigsten Verfahrensparameter findet man bei Skelhorne, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, London. Die typischen Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich zwischen 50 kV und 500 kV, vorzugsweise 80 kV und 300 kV. Die angewandten Streudosen bewegen sich zwischen 5 bis 150 kGy, insbesondere zwischen 20 und 100 kGy.

Es können auch beide Vernetzungsverfahren angewendet werden oder andere Verfahren, die hochenergetische Bestrahlung ermöglichen.

Experimente

Die Erfindung wird nachfolgend durch Experimente beschrieben, ohne sich durch die Wahl der untersuchten Proben unnötig beschränken zu wollen.

Folgende Testmethoden wurden angewendet.

Messung des Rückschrumpfes (Test A)

Parallel zur Beschichtungsrichtung des Hotmelts wurden Streifen von mindestens 30 mm Breite und 20 cm Länge geschnitten. Bei Masseaufträgen bei 100 g/m² wurden je 3 Streifen übereinander laminiert. Der derart erhaltene Körper wurde dann auf exakt 20 mm Breite geschnitten und an den jeweiligen Enden in einem Abstand von 15 cm mit Papierstreifen überklebt. Der auf diese Weise präparierte Prüfkörper wurde dann bei Raumtemperatur vertikal aufgehängt und die Änderung der Länge über die Zeit verfolgt, bis keine weitere Schrumpfung der Probe mehr festgestellt werden konnte. Die um den Endwert reduzierte Ausgangslänge wurde dann bezogen auf die Ausgangslänge als Rückschrumpf in Prozent angegeben.

Für die Messung der Orientierung nach längerer Zeit wurden die beschichteten und orientierten Haftklebmassen über einen längeren Zeitraum als Lappenmuster gelagert und anschließend analysiert. Unter orientierte Haftklebmassen wird die Tendenz verstanden, sich nach einer Streckung in eine vorgegebene Richtung durch das so genannte entropieelastische Verhalten in den Ausgangszustand zurückzubewegen.

Gelpermeationschromatographie GPC (Test B)

Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes M_w und der Polydispersität PD erfolgte über die Gelpermeationschromatographie. Als Eluent wurde THF mit 0,1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25 °C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5 μ , 10^3 Å, ID 8,0 mm x 50 mm verwendet. Zur Auftrennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5 μ , 10^3 sowie 10^5 und 10^6 Å mit jeweils ID 8,0 mm x 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflussmenge 1,0 ml pro Minute. Es wurde gegen PMMA-Standards gemessen.

180° Klebkrafttest (Test C)

Ein 20 mm breiter Streifen einer auf Polyester oder silikonisiertem Trennpapier gecoateten Acrylathaftklebmasse wurde auf Stahlplatten (Test C1) oder auf PE-Platten (Test C2) aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 30 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Es wurden jeweils neue PE-Platten eingesetzt. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt.

Scherfestigkeit (Test D)

Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte Stahloberfläche, die dreimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gereinigt wurde, aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 mm x 13 mm (Länge x Breite). Anschließend wurde mit 2 kg Anpressdruck das Klebeband viermal auf den Stahlträger gedrückt. Bei Raumtemperatur wurde mit einem 1 kg Gewicht belastet. Die gemessenen Scherstandzeiten sind in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

Herstellung der Proben

Polymer 1

- 5 Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 200 L-Reaktor wurde mit 26 kg Methylacrylat, 32 kg 2-Ethylhexylacrylat, 32 kg Butylacrylat und 53,3 kg Aceton/-Isopropanol (85:15) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 40 g 2,2'-Azobisisobuttersäurenitril (AIBN) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die
- 10 Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurden wiederum 40 g AIBN hinzugegeben. Nach 5 h und 10 h wurde mit jeweils 15 kg Aceton/Isopropanol (85:15) verdünnt. Nach 6 und 8 h wurden jeweils 100 g Dicyclohexylperoxydicarbonat (Perkadox 16®, Fa. Akzo Nobel) gelöst in jeweils 800 g Aceton hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf
- 15 Raumtemperatur abgekühlt. Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach Test B ergab ein $M_w = 374.000$ g/mol bei einer Polydispersität $M_w/M_n = 6,2$.

Polymer 2

- 20 Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 200 L-Reaktor wurde mit 26 kg Isobornylacrylat, 32 kg 2-Ethylhexylacrylat, 32 kg Butylacrylat und 53,3 kg Aceton/-Isopropanol (85:15) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 40 g 2,2'-Azobisisobuttersäurenitril (AIBN) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die
- Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 40 g AIBN hinzugegeben. Nach 5 h und 10 h wurde mit jeweils 15 kg Aceton/Siedegrenzenbenzin 60/95 (50:50) verdünnt. Nach 6 und 8 h wurden jeweils 100 g Dicyclohexylperoxydicarbonat (Perkadox 16®, Fa. Akzo Nobel) gelöst in jeweils 800 g Aceton hinzugegeben. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach Test
- 30 B ergab ein $M_w = 394.000$ g/mol bei einer Polydispersität $M_w/M_n = 6,5$.

Referenzbeispiel 1:

- Polymer 1 wurde mit 30 Gew.-% eines C₅-C₉ KW-Harzes der Firma VFT Rüttgers (TK 90
- 35 H) mit 5 Gew.-% eines Phthalsäureesters (Palatinol™ AH, Fa. BASF AG) und 1 Gew.-%

trifunktionellen Acrylats (SR 444, Fa. Cray Valley) in Lösung abgemischt und anschließend in der Wärme bei 120 °C im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Referenzbeispiel 2:

- 5 Polymer 2 wurde mit 30 Gew.-% eines C₅-C₉ KW-Harzes der Firma VFT Rüttgers (TK 90 H) mit 5 Gew.-% eines Phthalsäureesters (Palatinol™ AH, BASF AG) und 1 Gew.-% trifunktionellen Acrylats (SR 444, Fa. Cray Valley) in Lösung abgemischt und anschließend in der Wärme bei 120 °C im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

10 Beispiel 3:

Polymer 1 wurde mit 30 Gew.-% eines C₅-C₉ KW-Harzes der Firma VFT Rüttgers (TK 90 H), mit 30 Gew.-% Kreide (Mikrosöhl) mit 5 Gew.-% eines Phthalsäureesters (Palatinol™ AH, BASF AG) und 1 Gew.-% trifunktionellen Acrylats (SR 444, Fa. Cray Valley) in Lösung abgemischt und anschließend in der Wärme bei 120 °C im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Beispiel 4:

- Polymer 2 wurde mit 30 Gew.-% eines C₅-C₉ KW-Harzes der Firma VFT Rüttgers (TK 90 H), mit 30 Gew.-% Kreide (Mikrosöhl) mit 5 Gew.-% eines Phthalsäureesters (Palatinol™ AH, BASF AG) und 1 Gew.-% trifunktionellen Acrylats (SR 444, Fa. Cray Valley) in Lösung abgemischt und anschließend in der Wärme bei 120 °C im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

i) Musterherstellung zur Bestimmung des Rückschrumpfes

- 25 Die Beispiele 1 bis 4 wurden durch eine Bügel-Extrusionsdüse mit einem Düsenpalt von 300 µm und einer Beschichtungsbreite von 33 cm bei 170 °C (Massetemperatur) mit einer Bahngeschwindigkeit von 10 m/min auf eine mit 1,5 g/m² Silikon-beschichtete (Polydimethylsiloxan) 12 µm PET-Folie beschichtet. Bei einem Masseauftrag von 100 g/m² (entsprechend einer ca. 100 µm dicken Haftklebeschicht) wurde ein Reckverhältnis von 30 3:1 eingestellt.

- Die silikonisierte PET-Folie wurde über eine auf 60 °C aufgeheizte und mitrotierende Stahlwalze geführt. Im In-line Verfahren wurde dann nach einer Bahnstrecke von ca. 5 m das Haftklebeband mit Elektronenstrahlen vernetzt. Für die Elektronenbestrahlung erfolgte die Vernetzung mit einem Gerät der Fa. Electron Crosslinking AB, Halmstad,

Schweden. Das beschichtete Haftklebeband wurde dabei über eine standardmäßig vorhandene Kühlwalze unter dem Lenard-Fenster des Beschleunigers hindurch geführt. Dabei wurde in der Bestrahlungszone der Luftsauerstoff durch Spülen mit reinem Stickstoff verdrängt. Die Bahngeschwindigkeit betrug jeweils 10 m/min. Es wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 180 kV und mit einer Dosis von 80 kGray durchstrahlt.

Zur Bestimmung des Rückschrumpfes wurde der Test A durchgeführt.

10 Resultate

In einer ersten Untersuchung wurde der Grad der Orientierung der einzelnen Haftklebemassen der Beispiele 1 bis 4 nach der Beschichtung ermittelt. Dafür wurde im Folgenden nach Testmethode A der Rückschrumpf im freien Film bestimmt. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Übersicht ermittelte Rückschrumpfwerte im freien Film (Test B).

Beispiel	Rückschrumpf im freien Film (Test B)
Referenzbeispiel 1	7 %
Referenzbeispiel 2	6 %
Beispiel 3	2 %
Beispiel 4	2 %

Die Referenzbeispiele 1 und 2 in Tabelle 1 weisen ein ausgeprägteres Rückstellvermögen (Rückschrumpf) als die erfinderischen Beispiele 3 und 4 aus. Durch den Zusatz der Mikrosöl Kreide verringert sich das Rückstellvermögen deutlich.

In folgender Tabelle 2 wurden die klebtechnischen Daten für alle Beispiele 1 bis 4 ermittelt. Es wurde analog den Testmethoden C und D vorgegangen.

Tabelle 2: Übersicht der ermittelten klebtechnischen Eigenschaften

Beispiel	Klebkraft auf Stahl (Test C1)	Klebkraft auf PE (Test C2)	Scherstandzeiten (Test D)
Referenzbeispiel 1	11,2 N/cm	4,0 N/cm	1860 min.
Referenzbeispiel 2	12,5 N/cm	3,2 N/cm	3420 min.

Beispiel 3	11,4 N/cm	4,1 N/cm	2015 min.
Beispiel 4	12,4 N/cm	3,4 N/cm	3405 min.

Masseauftrag: 50 g/mm²

Der Vergleich der Klebkraft der Referenzbeispiele 1 bzw. 2 mit den erfinderischen Beispielen 3 bzw. 4 zeigt, dass bei den vergleichbaren Paarungen nahezu die
 5 identischen klebtechnischen Eigenschaften gemessen wurden. Die Unterschiede liegen im Rahmen der Messungenauigkeit der Testmethode.

Durch den Zusatz der Kreide und den Verzicht von Carbonsäure- oder Hydroxygruppenhaltige Comonomere konnte somit das Rückschrumpfvermögen als auch die kleb-
 10 technischen Eigenschaften beibehalten werden. Weiterhin werden durch den Füllstoff Kreide auch die Herstellkosten des Acrylschmelzhaftklebers deutlich herabgesetzt.

Patentansprüche

- 5 1. Schmelzhaftkleber, umfassend mindestens eine Polyacrylatkomponente und einen Calciumcarbonat-haltigen Füllstoffzusatz, wobei die mindestens eine Polyacrylatkomponente
- zumindest zu einem Massenanteil von 50 % auf mindestens einem
- 10
$$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2) \quad (\text{I})$$
- wobei R_1 gleich H oder CH_3 ist und R_2 ein unverzweigter, verzweigter oder zyklischer C_1 - bis C_{22} -Alkylrest ist, und
- im Wesentlichen frei von polaren Gruppen ist.
- 15 2. Schmelzhaftkleber nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine Polyacrylatkomponente eine mittlere Molmasse M_w von höchstens 500.000 g/mol, insbesondere von höchstens 450.000 g/mol, speziell von höchstens 400.000 g/mol, aufweist.
- 20 3. Schmelzhaftkleber nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Calciumcarbonat-haltige Füllstoffzusatz Kreide ist.
4. Schmelzhaftkleber nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Calciumcarbonat-haltige Füllstoffzusatz einen auf die Polyacrylatkomponente bezogenen Massenanteil von mindestens 10 %, insbesondere von mindestens 15 %, aufweist.
- 25 5. Schmelzhaftkleber nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Schmelzhaftkleber einen Rückschumpf nach Extrusionsbeschichtung von höchstens 5 %, insbesondere von höchstens 4 %, speziell von höchstens 3 %, aufweist.
- 30 6. Schmelzhaftkleber nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine Polyacrylatkomponente im Wesentlichen frei von Carbonsäure- oder Hydroxygruppen ist.
- 35

7. Schmelzhaftkleber nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gruppe R_2 der allgemeinen Formel (1) aus der Gruppe der unverzweigten, verzweigter oder zyklischen C_4 - bis C_{14} -Alkylresten, insbesondere C_4 - bis C_9 -Alkylresten, gewählt ist.

8. Schmelzhaftkleber nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gruppe R_2 der allgemeinen Formel (1) aus der Gruppe der überbrückten oder nicht-überbrückten, alkylierten oder nicht-alkylierten Cycloalkylresten mit mindestens 6 C-Atomen gewählt ist.

9. Schmelzhaftkleber nach einem der Ansprüche 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der mindestens eine Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester der allgemeinen Formel (I) aus der folgenden Gruppe ausgewählt ist, umfassend Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, und 3,5-Dimethyladamantylacrylat.

10. Schmelzhaftkleber nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine Polyacrylatkomponente neben dem mindestens einem Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester auf mindestens einem Comonomer basiert.

11. Schmelzhaftkleber nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass das mindestens eine Comonomer eine Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe der N-alkylsubstituierten Amide, insbesondere aus der Gruppe, enthaltend N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylactam, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid.

12. Schmelzhaftkleber nach einem der Ansprüche 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass das mindestens eine Comonomer eine Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Glyceridylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, Glycerylmethacrylat und Tetrahydrofurfurylacrylat.
- 10 13. Schmelzhaftkleber nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass das mindestens eine Comonomer eine Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen oder Heterocyclen in α -Stellung, insbesondere enthaltend Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Acrylonitril.
- 15 14. Schmelzhaftkleber nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass das mindestens eine Comonomer ein Photoinitiator mit einer copolymerisierbaren Doppelbindung ist, insbesondere Norrish-I- oder Norrish-II-Photoinitiatoren, Benoinacrylate oder acylierte Benzophenone.
- 20 15. Schmelzhaftkleber nach einem der vorhergehenden Ansprüche 10 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem mindestens einen Comonomer mindestens eine weitere Komponente mit einer hohen statischen Glasübergangstemperatur zugesetzt ist, insbesondere eine aromatische Vinylverbindung, vorzugsweise mit C₄- bis C₁₈-Aromaten oder -Heteroaromaten.
- 30 16. Schmelzhaftkleber nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Schmelzhaftkleber mindestens eine Harz-Komponente zugegeben ist, insbesondere der Gruppe, enthaltend Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze, oder deren Derivate oder Salze; aliphatische, aromatische oder alkylaromatische Kohlenwasserstoffharze, insbesondere C₅- bis C₉-Kohlenwasserstoffharze; hydrierte Kohlenwasserstoffharze; substituierte oder nicht-substituierte Kohlenwasserstoffharze; Naturharze; Terpenharze und Terpenphenolharze.
- 35 17. Schmelzhaftkleber nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Schmelzhaftkleber weitere Zusätze, insbesondere Weichmacher,

Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel, Alterungsschutzmittel, Vernetzer und/oder Promotoren, zugesetzt sind.

18. Verfahren zur Herstellung eines Schmelzhaftklebers nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei

(a) durch zumindest teilweise Polymerisation mindestens eines Acrylsäureesters und/oder Methacrylsäureesters der allgemeinen Formel (I),

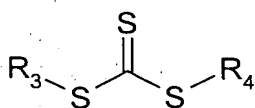


wobei R_1 gleich H oder CH_3 ist und R_2 ein unverzweigter, verzweigter oder zyklischer C_1 - bis C_{22} -Alkylrest ist, gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Comonomers, mindestens eine Polyacrylatkomponente hergestellt wird und

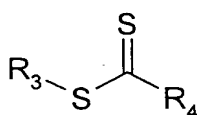
(b) vor oder nach der Polymerisation ein Calciumcarbonat-haltiger Füllstoff zugemengt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Polymerisation in Lösung oder in Substanz durchgeführt wird.

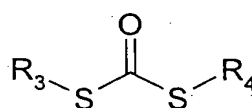
20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Kontrollreagenzes der allgemeinen Formel (II), (III), (IV) und/oder (V) durchgeführt wird,



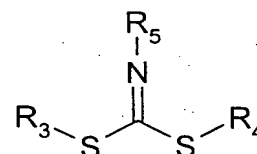
(II)



(III)



(IV)



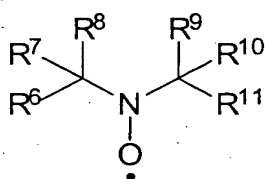
(V)

worin R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander oder gleich gewählt sind aus

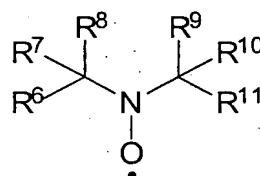
- verzweigten oder unverzweigten C_1 - bis C_{18} -Alkylresten; C_3 - bis C_{18} -Alkenylresten; oder C_3 - bis C_{18} -Alkinylresten;
- C_1 - bis C_{18} -Alkoxyresten;
- durch zumindest eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom oder einen Silylether substituierte C_1 - bis C_{18} -Alkylresten; C_3 - bis C_{18} -Alkenylresten; C_3 - bis C_{18} -Alkinylresten;

- C₂-C₁₈-Hetero-Alkylresten mit mindestens einem O-Atom und/oder einer NR*-Gruppe in der Kohlenstoffkette, wobei R* ein beliebiger (insbesondere organischer) Rest sein kann,
- mit zumindest einer Estergruppe, Amingruppe, Carbonatgruppe, Cyanogruppe, Isocyanogruppe und/oder Epoxidgruppe und/oder mit Schwefel substituierten C₁-C₁₈-Alkylresten, C₃-C₁₈-Alkenylresten oder C₃-C₁₈-Alkynylresten;
- C₃-C₁₂-Cycloalkylresten;
- C₆-C₁₈-Aryl- oder Benzylresten; oder
- Wasserstoff.

21. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Kontrollreagenzes der allgemeinen Formel (VI) und/oder (VII) durchgeführt wird,



(VI)



(VII)

wobei R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- (i) Halogenide, wie z.B. Chlor, Brom oder Iod
- (ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische C₁- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffe, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein können,
- (iii) Ester -COOR₁₄, Alkoxide -OR₁₅ und/oder Phosphonate -PO(OR₁₆)₂,
wobei R₁₄, R₁₅ oder R₁₆ für Reste aus der Gruppe (ii) stehen.

22. Verwendung eines Schmelzhaftklebers nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung eines Haftklebebands, umfassend ein mit einem Flammenschutzmittel imprägniertes Trägermaterial, das einseitig oder doppelseitig mit dem Schmelzhaftkleber beschichtet ist.

23. Verwendung nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Trägermaterial ein Vlies, insbesondere ein PET-Vlies oder ein Gewebevlies, oder ein Gewebe verwendet wird.

24. Verwendung nach Anspruch 22 oder 23, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Trägermaterial mit dem Schmelzhaftkleber als Schmelze im Hotmelt-Verfahren beschichtet wird, insbesondere durch Walzenbeschichtung, in einem Schmelzdüsenverfahren oder durch Extrusionsbeschichtung.

5

25. Verwendung nach einem der Ansprüche 22 bis 24, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Schmelzhaftkleber nach der Beschichtung des Trägermaterials vernetzt wird, insbesondere mit UV-Strahlung und/oder mit Elektronenstrahlen und/oder durch andere hochenergetische Bestrahlung.

10

Zusammenfassung

5 Die Erfindung betrifft einen Schmelzhaftkleber, insbesondere einen Acrylatschmelzhaftkleber mit einem geringen Rückschumpf nach Extrusionsbeschichtung, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung zur Herstellung von Haftklebebandern.

10 Der erfindungsgemäße Schmelzhaftkleber umfasst mindestens eine Polyacrylatkomponente und einen Calciumcarbonat-haltigen Füllstoffzusatz, der vorzugsweise Kreide ist. Die mindestens eine Polyacrylatkomponente,

- basiert mit zumindest einem Massenanteil von 50 Gew.-% auf mindestens einem Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester der allgemeinen Formel (I)

15
$$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2), \quad (\text{I})$$

wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 ist und R_2 ein unverzweigter, verzweigter, oder zyklischer Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen ist, und

- ist im Wesentlichen frei von polaren Gruppen, insbesondere Carbonsäure- oder Hydroxygruppen.

20



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I, Andrew Harvey David SUMPTER BSc,
translator to RWS Group Ltd, of Europa House, Marsham Way, Gerrards Cross,
Buckinghamshire, England declare;

1. That I am a citizen of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland.
2. That I am well acquainted with the German and English languages.
3. That the attached is, to the best of my knowledge and belief, a true translation into the English language of the accompanying copy of the specification filed with the application for a patent in Germany on 18 March 2003 under the number 103 12 062.9 and the official certificate attached hereto.
4. That I believe that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the patent application in the United States of America or any patent issuing thereon.

For and on behalf of RWS Group Ltd

The 8th day of September 2005

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

[Eagle crest]

**Priority Certificate
for the filing of a Patent Application**

File Reference: 103 12 062.9

Filing date: 18 March 2003

Applicant/Proprietor: tesa AG, 20253 Hamburg/DE

Title: Low shrinkback hotmelt PSA, its preparation and use

IPC: C 09 J, C 08 K

The attached documents are a correct and accurate reproduction of the original submission for this Application.

Munich, 29 August 2005

German Patent and Trademark Office

The President

[Seal of the German Patent
and Trademark Office]

pp

[signature]

Schäfer



tesa Aktiengesellschaft
Hamburg

5

Description

Low shrinkback hotmelt PSA, its preparation and use

10 The invention relates to hotmelt pressure sensitive adhesive (PSA), in particular an acrylic hotmelt PSA, featuring low shrinkback after extrusion coating, to a process for preparing it, and to its use for producing PSA tapes.

15 For industrial PSA tape applications it is very common to use polyacrylate PSAs. Polyacrylates possess a variety of advantages over other elastomers. They are highly stable toward UV light, oxygen, and ozone. Synthetic and natural rubber adhesives normally contain double bonds, which make these adhesives unstable to the aforementioned environmental effects. Another advantage of polyacrylates is their serviceability over a relatively wide temperature range.

20 Polyacrylate PSAs are generally prepared in solution by free radical polymerization. The polyacrylates are generally applied to the corresponding backing material from solution using a coating bar and then dried. In order to increase the cohesion the polymer is normally crosslinked. This curing takes place thermally or by UV crosslinking or by EB (electron beam) curing. The operation described is fairly costly and environmentally objectionable, since as a general rule the solvent does not recycle and the high consumption of organic solvents represents a high environmental burden. It is also very difficult to produce PSA tapes with a high adhesive application rate without bubbles.

30 One remedy to these disadvantages is the hotmelt process. In this process the PSA is applied to the backing material from the melt.

This new technology, however, is not without its limitations. Prior to coating, the solvent must be removed from the PSA in a drying extruder. The drying operation is associated with relatively high temperature and shearing, so that high molecular mass polyacrylate PSAs in particular are severely damaged. The acrylic PSA gels, or there is a sharp

increase in the low molecular mass fraction as a result of molecular weight breakdown. Both effects are undesirable, since they are disadvantageous for the application. Either the adhesive can no longer be applied or there are changes in its technical adhesive properties, since, for example, when a shearing force acts on the adhesive the low molecular mass fractions act as lubricants and so lead to premature failure of the adhesive.

The reduced shear strength is difficult to compensate. One option is to raise the polarity, by means of increased fractions of acrylic acid, for example. This path, however, results in an increase not only in the shear strength but also in the glass transition temperature. With very large amounts of acrylic acid, the polymer undergoes embrittlement and there are distinct falls in the bond strength and tack.

Another possibility is to increase the crosslinking of the hotmelt PSA. In this case the composition becomes more highly crosslinked (increased gel value) and there is an increase in the rigidity of the system and hence also in the shear strength. Here again, a disadvantage is the lacquering which occurs with high degrees of crosslinking.

A further option for raising the cohesion is to add fillers, which in turn cause the cohesion to rise as a result of interactions with the hotmelt PSA. In this case as well, in analogy to the problem of the increasing acrylic acid fractions in the polyacrylate hotmelt PSA, there is a distinct fall in bond strength.

A further disadvantage of acrylic hotmelt PSAs is the orientation which occurs after extrusion coating. During the coating operation the hotmelt adhesive is forced through a die and then, as it is transferred to the backing material, is stretched once again. This produces an orientation of the polymer chains, which then, on the backing material, move back to the original unordered state (fundamental thermodynamic principle of the increase in entropy). This is manifested visually in so-called shrinkback of the PSA, which can indeed be desirable in certain cases but is unusual in comparison with conventional solvent coating.

The measures already mentioned for raising the polarity or adding fillers are in this case likewise counterproductive, since the interactions described also result in an increase in the orientation.

There is therefore a need for an acrylic hotmelt PSA which does not have the above-mentioned disadvantages and which therefore exhibits not only a high shear strength and high bond strengths even on nonpolar surfaces but also a very low shrinkback after extrusion coating.

This object is achieved by a hotmelt pressure sensitive adhesive having a specific composition.

10 The hotmelt pressure sensitive adhesive of the invention comprises at least one polyacrylate component and added filler comprising calcium carbonate, preferably taking the form of chalk. Said at least one polyacrylate component

- is based, with a mass fraction of at least 50% by weight, on at least one acrylic and/or methacrylic ester of the general formula (I)

15
$$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2), \quad (\text{I})$$

where $\text{R}_1 = \text{H}$ or CH_3 and R_2 is an unbranched, branched or cyclic alkyl radical having 1 to 22 carbon atoms and

- is substantially free from polar groups, especially carboxylic acid or hydroxyl groups.

20 Further subclaims relate to advantageous further developments.

The hotmelt PSA of the invention exhibits a shrinkback after extrusion coating (measured by test method A, shrinkback measurement in the free film, see below) of not more than 5%, in particular not more than 4%, especially not more than 3%.

25 It has proven particularly advantageous if the polyacrylates of the polyacrylate component have an average molar mass M_w of not more than 500 000 g/mol, in particular not more than 450 000 g/mol, very preferably not more than 400 000 g/mol.

30 Furthermore, the added filler comprising calcium carbonate preferably has a mass fraction, based on the polyacrylate component, of at least 10% by weight, in particular at least 15% by weight. With these preferred fractions there is virtually no change in the technical adhesive properties (RT shear strength, instantaneous bond strength on steel and PE) as a result of the added filler. A variety of forms of chalk can be used here,
35 particular preference being given to the use of Mikrosöhl chalk (from Söhlde).

Oriented PSAs are understood below to be those exhibiting a tendency, after stretching in a given direction, to move back into the initial state as a result of what is termed their entropy-elastic behavior.

5

The monomers are preferably chosen such that the resulting polymers can be used, at room temperature or above, as pressure sensitive adhesives, particularly such that the resulting polymers possess pressure sensitive adhesion properties in accordance with the "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" by Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989).

10

With great preference the acrylate and/or methacrylate monomers used are those comprising acrylic or methacrylic esters with alkyl groups having 4 to 14 carbon atoms, preferably 4 to 9 carbon atoms. Specific examples, without wishing to impose any restriction by this enumeration, include methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, n-pentyl acrylate, n-hexyl acrylate, n-heptyl acrylate, n-octyl acrylate, n-octyl methacrylate, n-nonyl acrylate, lauryl acrylate, stearyl acrylate, behenyl acrylate, and the branched isomers thereof, such as isobutyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, isooctyl acrylate, and isooctyl methacrylate, for example.

15

20

Further classes of compound which can be used are (meth)acrylates with bridged cycloalkyl radicals having at least 6 carbon atoms. The cycloalkyl alcohols can also be substituted, by C₁ to C₆ alkyl groups, halide groups or cyano groups or the like, for example. Specific examples include cyclohexyl methacrylates, isobornyl acrylate, isobornyl methacrylates, and 3,5-dimethyladamantyl acrylate.

25

In one particularly advantageous embodiment of the invention said at least one polyacrylate component is based on at least one comonomer in addition to said at least one acrylic and/or methacrylic ester.

30

As further monomers it is possible in particular to make use, inter alia, of moderately basic monomers including singly or doubly N-alkyl-substituted amides, especially acrylamides, examples being N,N-dimethylacrylamide, N,N-dimethylmethacrylamide, N-tert-butylacrylamide, N-vinylpyrrolidone, N-vinyl lactam, dimethylaminoethyl acrylate,

35

dimethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl acrylate, diethylaminoethyl methacrylate, N-methylolacrylamide, N-methylolmethacrylamide, N-(butoxymethyl)-methacrylamide, N-(ethoxymethyl)acrylamide, and N-isopropylacrylamide, without this enumeration being exhaustive.

5

Further examples of suitable comonomers are maleic anhydride, itaconic anhydride, glyceridyl methacrylate, phenoxyethyl acrylate, phenoxyethyl methacrylate, 2-butoxyethyl methacrylate, 2-butoxyethyl acrylate, cyanoethyl methacrylate, cyanoethyl acrylate, glyceryl methacrylate, and tetrahydrofurfuryl acrylate, without this enumeration being

10

In another very preferred procedure the comonomers used are vinyl esters, vinyl ethers, vinyl halides, vinylidene halides, and vinyl compounds having aromatic rings and heterocycles in α -position. Here again, mention may be made nonexclusively of some

15

Moreover, in a further procedure, use is made optionally, as comonomers, of photoinitiators having copolymerizable double bond. Suitable photoinitiators include Norrish I and II photoinitiators. Examples include benzoin acrylate and an acrylated benzophenone from UCB (Ebecryl P 36®). In principle it is possible to copolymerize any photoinitiators which are known to the skilled worker and which are able to crosslink the polymer by way of a free radical mechanism under UV irradiation. An overview of possible photoinitiators for use, which can be functionalized with a double bond, is given in Fouassier:

20

25

"Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", Hanser-Verlag, Munich 1995. For further details recourse can be had to Carroy et al. in "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (ed.), 1994, SITA, London.

30

In another preferred procedure the comonomers described are admixed with monomers which possess a high static glass transition temperature. Suitable components include aromatic vinyl compounds, an example being styrene, in which the aromatic nuclei consist preferably of C_4 to C_{18} units and may also include heteroatoms. Particularly preferred examples are 4-vinylpyridine, N-vinylphthalimide, methylstyrene, 3,4-dimethoxystyrene, 4-vinylbenzoic acid, benzyl acrylate, benzyl methacrylate, phenyl acrylate,

35

phenyl methacrylate, t-butylphenyl acrylate, t-butylphenyl methacrylate, 4-biphenyl acrylate, 4-biphenyl methacrylate, 2-naphthyl acrylate, 2-naphthyl methacrylate, and mixtures of these monomers, this enumeration not being exhaustive.

5 For further development it is possible to admix resins to the PSAs of the invention. As tackifying resins for addition it is possible without exception to use all existing tackifier resins and those described in the literature. Representatives that may be mentioned include pinene resins, indene resins and rosins, their disproportionated, hydrogenated, polymerized, and esterified derivatives and salts, the aliphatic and aromatic hydrocarbon
10 resins, terpene resins and terpene-phenolic resins, and also C₅, C₉, and other hydrocarbon resins. Any desired combinations of these and further resins may be used in order to adjust the properties of the resultant adhesive in accordance with requirements. Generally speaking it is possible to employ any resins which are compatible (soluble) with the polyacrylate in question: in particular, reference may be made to all aliphatic,
15 aromatic, and alkylaromatic hydrocarbon resins, hydrocarbon resins based on single monomers, hydrogenated hydrocarbon resins, functional hydrocarbon resins, and natural resins. Express reference may be made to the depiction of the state of the art in the "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" by Donatas Satas (van Nostrand, 1989).

20 In addition it is possible optionally to add plasticizers, nucleators, expandants, compounding agents and/or aging inhibitors, in the form for example of primary and secondary antioxidants or in the form of light stabilizers.

25 In addition it is possible to admix crosslinkers and crosslinking promoters. Examples of suitable crosslinkers for electron beam crosslinking and UV crosslinking include difunctional or polyfunctional acrylates, difunctional or polyfunctional isocyanates (including those in block form), and difunctional or polyfunctional epoxides.

30 For optional though not preferred crosslinking with UV light it is possible to add UV-absorbing photoinitiators to the polyacrylate PSAs. Useful photoinitiators whose use is very effective are benzoin ethers, such as benzoin methyl ether and benzoin isopropyl ether, substituted acetophenones, such as 2,2-diethoxyacetophenone (available as Irgacure 651® from Ciba Geigy®), 2,2-dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanone,
35 dimethoxyhydroxyacetophenone, substituted α -ketols, such as 2-methoxy-2-hydroxy-

propiophenone, aromatic sulfonyl chlorides, such as 2-naphthylsulfonyl chloride, and photoactive oximes, such as 1-phenyl-1,2-propanedione 2-(O-ethoxycarbonyl) oxime, for example.

- 5 The abovementioned photoinitiators and others which can be used, and also others of the Norrish I or Norrish II type, can contain the following radicals: benzophenone, acetophenone, benzil, benzoin, hydroxyalkylphenone, phenyl cyclohexyl ketone, anthraquinone, trimethylbenzoylphosphine oxide, methylthiophenylmorpholine ketone, aminoketone, azobenzoin, thioxanthone, hexaarylbisimidazole, triazine, or fluorenone, it
10 being possible for each of these radicals to be additionally substituted by one or more halogen atoms and/or by one or more alkyloxy groups and/or by one or more amino groups or hydroxy groups. A representative overview is given by Fouassier: "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", Hanser-Verlag, Munich 1995. For further details it is possible to consult Carroy et al. in
15 "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (ed.), 1994, SITA, London.

Preparation processes for the inventive PSAs

- 20 In accordance with the process of the invention for preparing the hotmelt PSA
 - (a) at least one polyacrylate component is prepared by at least partial polymerization of at least one acrylic and/or methacrylic ester of the general formula $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ with the above definitions, in the presence if desired of at least one comonomer, and
25 (b) before or after the polymerization a filler comprising calcium carbonate is admixed.

- For the polymerization the monomers are chosen such that the resultant polymers can be used at room or higher temperatures as PSAs, particularly such that the resulting polymers possess pressure sensitive adhesion properties in accordance with the
- 30 "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" by Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989). In order to achieve a preferred polymer glass transition temperature T_G of $\leq 25^\circ\text{C}$ it is very preferred, in accordance with the comments made above, to select the monomers, and choose the quantitative composition of the monomer mixture, so as to result in the desired T_G for the polymer in accordance with the **Fox**
35 equation (G1) (cf. T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123).

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (G1)$$

In this equation, n represents the serial number of the monomers used, w_n the mass fraction of the respective monomer n (% by weight) and $T_{G,n}$ the respective glass transition temperature of the homopolymer of the respective monomer n , in kelvins.

For the preparation of the poly(meth)acrylate component it is advantageous to carry out conventional free radical polymerizations with the monomers, in the presence of the comonomers where appropriate. For the polymerizations, which preferably proceed by a free-radical mechanism with photoinitiation, it is preferred to employ initiator systems which also contain further free radical initiators for the polymerization, especially thermally decomposing, radical-forming azo or peroxy initiators. In principle, however, all customary initiators which are familiar to the skilled worker for acrylates are suitable. The production of C-centered radicals is described in Houben Weyl (Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 19a, pp. 60 – 147). These methods are employed, preferentially, in analogy.

Examples of free radical sources are peroxides, hydroperoxides, and azo compounds; some nonlimiting examples of typical free radical initiators that may be mentioned here include potassium peroxodisulfate, dibenzoyl peroxide, cumene hydroperoxide, cyclohexanone peroxide, di-*t*-butyl peroxide, azodiisobutyronitrile, cyclohexylsulfonyl acetyl peroxide, diisopropyl percarbonate, *t*-butyl peroctoate, and benzpinacol. In one very preferred version the free radical initiator used is 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile) (Vazo 88™ from DuPont) or azodiisobutyronitrile (AIBN).

The filler comprising CaCO_3 , especially chalk, can be admixed to the monomers before the polymerization and/or after the end of the polymerization.

The average molecular weights M_w of the PSAs formed in the free radical polymerization are very preferably chosen such that they are situated within a range M_w of $< 400\,000$ g/mol. The average molecular weight is determined by size exclusion chromatography (GPC) or matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry (MALDI-MS).

The polymerization may be conducted without solvent, in the presence of one or more organic solvents, in the presence of water, or in mixtures of organic solvents and water. The aim is to minimize the amount of solvent used. Suitable organic solvents are straight alkanes (e.g. hexane, heptane, octane, isooctane), aromatic hydrocarbons (e.g. benzene, toluene, xylene), esters (e.g. ethyl, propyl, butyl or hexyl acetate), halogenated hydrocarbons (e.g. chlorobenzene), alkanols (e.g. methanol, ethanol, ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether), and ethers (e.g. diethyl ether, dibutyl ether) or mixtures thereof. A water-miscible or hydrophilic cosolvent may be added to the aqueous polymerization reactions in order to ensure that the reaction mixture is present in the form of a homogeneous phase during monomer conversion. Cosolvents which can be used with advantage for the present invention are chosen from the following group, consisting of aliphatic alcohols, glycols, ethers, glycol ethers, pyrrolidines, N-alkylpyrrolidinones, N-alkylpyrrolidones, polyethylene glycols, polypropylene glycols, amides, carboxylic acids and salts thereof, esters, organic sulfides, sulfoxides, sulfones, alcohol derivatives, hydroxy ether derivatives, amino alcohols, ketones and the like, and also derivatives and mixtures thereof.

The polymerization time - depending on conversion and temperature - is between 2 and 72 hours. The higher the reaction temperature which can be chosen, i.e., the higher the thermal stability of the reaction mixture, the shorter the possible reaction time.

As regards initiation of the polymerization, the introduction of heat is essential for the thermally decomposing initiators. For these initiators the polymerization can be initiated by heating to from 50 to 160°C, depending on initiator type.

For the preparation it can also be of advantage to polymerize the acrylic PSAs without solvent. A particularly suitable technique for use in this case is the prepolymerization technique. Polymerization is initiated with UV light but taken only to a low conversion of about 10 - 30%. The resulting polymer syrup can then be welded for example, into films (in the simplest case, ice cubes) and then polymerized through to a high conversion in water. These pellets can subsequently be used as acrylic hotmelt adhesives, it being particularly preferred to use, for the melting operation, film materials which are compatible with the polyacrylate. For this preparation method as well it is possible to add the thermally conductive materials before or after the polymerization.

Another advantageous preparation process for the poly(meth)acrylate PSAs is that of anionic polymerization. In this case the reaction medium used preferably comprises inert solvents, such as aliphatic and cycloaliphatic hydrocarbons, for example, or else aromatic hydrocarbons.

5

The living polymer is in this case generally represented by the structure $P_L(A)-Me$, where Me is a metal from group I, such as lithium, sodium or potassium, and $P_L(A)$ is a growing polymer block. The molar mass of the polymer under preparation is controlled by the ratio of initiator concentration to monomer concentration. Examples of suitable polymerization

10

initiators include n-propyllithium, n-butyllithium, sec-butyllithium, 2-naphthyllithium, cyclohexyllithium, and octyllithium, though this enumeration makes no claim to completeness. Furthermore, initiators based on Samarium complexes are known for the polymerization of acrylates (Macromolecules, 1995, 28, 7886) and can be used here.

15

It is also possible, furthermore, to employ difunctional initiators, such as 1,1,4,4-tetraphenyl-1,4-dilithiobutane or 1,1,4,4-tetraphenyl-1,4-dilithioisobutane, for example. Coinitiators can likewise be employed. Suitable coinitiators include lithium halides, alkali metal alkoxides, and alkylaluminum compounds. In one very preferred version the ligands and coinitiators are chosen so that acrylic monomers, such as n-butyl

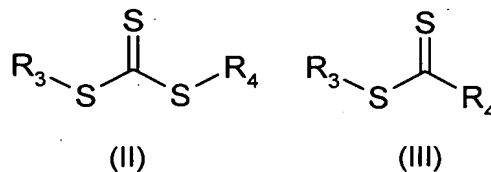
20

acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, for example, can be polymerized directly and do not have to be generated in the polymer by transesterification with the corresponding alcohol.

Methods suitable for preparing polyacrylate PSAs with a narrow molecular weight distribution also include controlled free radical polymerization methods. In that case it is

25

preferred to use, for the polymerization, a control reagent of the general formula



30

in which R_3 and R_4 independently of one another or identically are chosen from the following group:

- branched and unbranched C_1 to C_{18} alkyl radicals; C_3 to C_{18} alkenyl radicals; C_3 to C_{18} alkynyl radicals;

- C₁ to C₁₈ alkoxy radicals;
- C₃ to C₁₈ alkynyl radicals; C₃ to C₁₈ alkenyl radicals; C₁ to C₁₈ alkyl radicals substituted by at least one OH group or a halogen atom or a silyl ether;
- C₂-C₁₈ heteroalkyl radicals having at least one O atom and/or one NR* group in the carbon chain, R* being any radical (particularly an organic radical);
- C₃-C₁₈ alkynyl radicals, C₃-C₁₈ alkenyl radicals, C₁-C₁₈ alkyl radicals substituted by at least one ester group, amine group, carbonate group, cyano group, isocyano group and/or epoxy group and/or by sulfur;
- C₃-C₁₂ cycloalkyl radicals;
- C₆-C₁₈ aryl or benzyl radicals;
- hydrogen.

Control reagents of type (II) are preferably composed of the following further-restricted compounds:

halogen atoms therein are preferably F, Cl, Br or I, more preferably Cl and Br. Outstandingly suitable alkyl, alkenyl and alkynyl radicals in the various substituents include both linear and branched chains.

Examples of alkyl radicals containing 1 to 18 carbon atoms are methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, t-butyl, pentyl, 2-pentyl, hexyl, heptyl, octyl, 2-ethylhexyl, t-octyl, nonyl, decyl, undecyl, tridecyl, tetradecyl, hexadecyl, and octadecyl. Examples of alkenyl radicals having 3 to 18 carbon atoms are propenyl, 2-butenyl, 3-butenyl, isobutenyl, n-2,4-pentadienyl, 3-methyl-2-butenyl, n-2-octenyl, n-2-dodecenyl, isododecenyl, and oleyl. Examples of alkynyl having 3 to 18 carbon atoms are propynyl, 2-butyne, 3-butyne, n-2-octynyl, and n-2-octadecynyl.

Examples of hydroxy-substituted alkyl radicals are hydroxypropyl, hydroxybutyl, and hydroxyhexyl. Examples of halogen-substituted alkyl radicals are dichlorobutyl, monobromobutyl, and trichlorohexyl.

An example of a suitable C₂-C₁₈ heteroalkyl radical having at least one oxygen atom in the carbon chain is -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃.

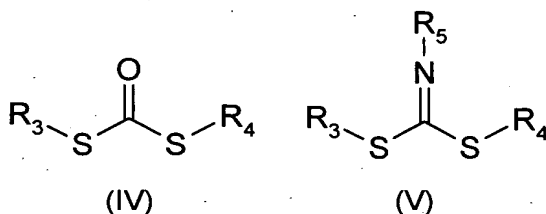
Examples of C₃-C₁₂ cycloalkyl radicals include cyclopropyl, cyclopentyl, cyclohexyl, and trimethylcyclohexyl.

- 5 Examples of C₆-C₁₈ aryl radicals include phenyl, naphthyl, benzyl, 4-tert-butylbenzyl, and other substituted phenyls, such as ethyl, toluene, xylene, mesitylene, isopropylbenzene, dichlorobenzene or bromotoluene.

The above enumerations serve only as examples of the respective groups of compounds, and make no claim to completeness.

10

Other compounds which can be used as control reagents include those of the following types:



15

where R₅, again independently from R₃ and R₄, may be selected from the group recited above for these radicals.

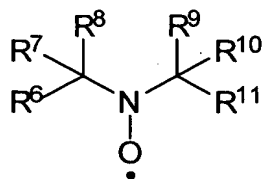
20

In the case of the conventional 'RAFT' process polymerization is generally carried out only up to low conversions (WO 98/01478 A1) in order to produce very narrow molecular weight distributions. As a result of the low conversions, however, these polymers cannot be used as PSAs and in particular not as hotmelt PSAs, since the high fraction of residual monomers adversely affects the technical adhesive properties; the residual monomers contaminate the solvent recycle in the concentration operation; and the corresponding

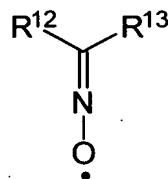
25 self-adhesive tapes would exhibit very high outgassing. In order to circumvent this disadvantage of low conversions, the polymerization in one particularly preferred procedure is initiated two or more times.

30

As a further controlled free radical polymerization method it is possible to carry out nitroxide-controlled polymerizations. For radical stabilization, in a favorable procedure, use is made of nitroxides of type (VI) or (VII):



(VI)



(VII)

where R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , and R^{13} independently of one another denote the following compounds or atoms:

- i) halides, such as chlorine, bromine or iodine, for example
 - ii) linear, branched, cyclic, and heterocyclic hydrocarbons having 1 to 20 carbon atoms, which may be saturated, unsaturated or aromatic,
 - iii) esters $-\text{COOR}^{14}$, alkoxides $-\text{OR}^{15}$ and/or phosphonates $-\text{PO}(\text{OR}^{16})_2$,
- where R^{14} , R^{15} or R^{16} stand for radicals from group ii).

Compounds of type (VI) or (VII) can also be attached to polymer chains of any kind (primarily such that at least one of the abovementioned radicals constitutes a polymer chain of this kind) and may therefore be used for the synthesis of polyacrylate PSAs.

With greater preference, controlled regulators are used for the polymerization of compounds of the following types:

- 2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hydroxyimine-PROXYL, 3-aminomethyl-PROXYL, 3-methoxy-PROXYL, 3-t-butyl-PROXYL, 3,4-di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-benzoyloxy-TEMPO, 4-methoxy-TEMPO, 4-chloro-TEMPO, 4-hydroxy-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO, 2,2,6,6-tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert-butyl 1-phenyl-2-methylpropyl nitroxide
- N-tert-butyl 1-(2-naphthyl)-2-methylpropyl nitroxide
- N-tert-butyl 1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide
- N-tert-butyl 1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide
- N-(1-phenyl-2-methylpropyl) 1-diethylphosphono-1-methylethyl nitroxide
- di-t-butyl nitroxide

- diphenyl nitroxide
- t-butyl t-amyl nitroxide.

A series of further polymerization methods in accordance with which the PSAs can be prepared by an alternative procedure can be chosen from the prior art. US 4,581,429 A discloses a controlled-growth free radical polymerization process which uses as its initiator a compound of the formula $R'R''N-O-Y$, in which Y is a free radical species which is able to polymerize unsaturated monomers. In general, however, the reactions have low conversion rates. A particular problem is the polymerization of acrylates, which takes place only with very low yields and molar masses. WO 98/13392 A1 describes open-chain alkoxyamine compounds which have a symmetrical substitution pattern. EP 735 052 A1 discloses a process for preparing thermoplastic elastomers having narrow molar mass distributions. WO 96/24620 A1 describes a polymerization process in which very specific radical compounds, such as phosphorus-containing nitroxides based on imidazoline, for example, are employed. WO 98/44008 A1 discloses specific nitroxyls based on morpholines, piperazinones, and piperazinediones. DE 199 49 352 A1 describes heterocyclic alkoxyamines as regulators in controlled growth free radical polymerizations. Corresponding further developments of the alkoxyamines or of the corresponding free nitroxides improve the efficiency for the preparation of polyacrylates (Hawker, paper to the National Meeting of the American Chemical Society, Spring 1997; Husemann, paper to the IUPAC World-Polymer Meeting 1998, Gold Coast).

As a further controlled polymerization method, atom transfer radical polymerization (ATRP) can be used advantageously to synthesize the polyacrylate PSAs, in which case use is made preferably as initiator of monofunctional or difunctional secondary or tertiary halides and, for abstracting the halide(s), of complexes of Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag or Au (EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1). The various possibilities of ATRP are further described in US 5,945,491 A, US 5,854,364 A and US 5,789,487 A.

Coating processes, treatment of the backing material with the PSA

For the production of PSAs, the polymers described above are coated preferably as hotmelt systems (i.e., from the melt). For the preparation process it may therefore be necessary to remove the solvent from the PSA. In this case it is possible in principle to

use any of the techniques known to the skilled worker. One very preferred technique is that of concentration using a single-screw or twin-screw extruder. The twin-screw extruder can be operated corotatingly or counterrotatingly. The solvent or water is preferably distilled off over two or more vacuum stages. Counterheating is also carried out depending on the distillation temperature of the solvent. The residual solvent fractions amount to preferably $< 1\%$, more preferably $< 0.5\%$, and very preferably $< 0.2\%$. Further processing of the hotmelt takes place from the melt.

Moreover, in one very preferred version, the chalk filler is added to the acrylic hotmelt in the melt. For homogeneous compounding into the melt it is preferred to employ a twin-screw extruder or a planetary roll extruder.

In the preferred process the hotmelt PSA is coated through an extrusion die. The extrusion dies used may advantageously originate from one of the following categories: T-dies, fishtail dies and coathanger dies. The individual types differ in the design of their flow channel. Through the form of the extrusion die it is likewise possible to minimize the orientation within the hotmelt PSA. Coating is carried out with particular preference onto a backing using a coathanger die, specifically such that a layer of polymer on the backing is formed by means of a movement of die relative to backing.

The time which elapses between coating and crosslinking is short. In one preferred procedure, crosslinking is carried out after less than 60 minutes, in another preferred procedure, after less than 3 minutes, and in a very preferred procedure, in an in-line process, after less than 10 seconds.

The backing material provided with the inventive hotmelt PSA can comprise a single-sided or double-sided adhesive tape.

In one version, transfer tapes are produced. Suitable backing material includes, for example, all siliconized or fluorinated films having a release effect. Film materials that may be mentioned here, given only by way of example, include BOPP, MOPP, PET, PVC, PU, PE, PE/EVA, EPDM, PP and PE. For transfer tapes it is also possible, furthermore, to use release papers (glassine papers, kraft papers, polyolefinically coated papers).

For optional UV crosslinking the PSA tape is exposed to short wave ultraviolet radiation in a wavelength range from 200 to 400 nm, depending on the UV photoinitiator used; irradiation is carried out in particular using high or medium pressure mercury lamps with an output of from 80 to 240 W/cm. The irradiation intensity is adapted to the respective quantum yield of the UV photoinitiator, the degree of crosslinking to be set, and the extent of the orientation.

In one greatly preferred crosslinking process the PSA is crosslinked using electron beams. Typical irradiation equipment which can be employed includes linear cathode systems, scanner systems, and segmented cathode systems, where electron beam accelerators are employed. A detailed description of the state of the art and the most important process parameters can be found in Skelhorne, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, London. The typical acceleration voltages are situated in the range between 50 kV and 500 kV, preferably between 80 kV and 300 kV. The scatter doses employed range between 5 to 150 kGy, in particular between 20 and 100 kGy.

It is also possible to employ both crosslinking processes, or other processes allowing high-energy irradiation.

Experiments

The invention is described below by experiments, without wishing to subject it to any unnecessary restriction through the choice of the specimens investigated.

The following test methods have been employed.

Measurement of the shrinkback (Test A)

Strips with a width of at least 30 mm and a length of 20 cm were cut parallel to the coating direction of the hotmelt. At application rates of 100 g/m², 3 strips were laminated to one another. The specimen obtained in this way was then cut to a width of exactly 20 mm and was overstocked at each end with paper strips, with a spacing of 15 cm. The test specimen thus prepared was then suspended vertically at room temperature and the change in length was monitored over time until no further shrinkage of the sample could

be found. The initial length reduced by the final value was then reported, relative to the initial length, as the shrinkback, in percent.

For measuring the orientation after a prolonged period, the coated and oriented PSAs were stored for a prolonged period in the form of swatches, and then analyzed. Among oriented pressure sensitive adhesives there is understood the tendency, after stretching in a given direction, to move back to the original state as a result of the so-called entropy-elastic behavior.

10 Gel permeation chromatography GPC (Test B)

The average molecular weight M_w and the polydispersity PD were determined by gel permeation chromatography. The eluent used was THF containing 0.1% by volume trifluoroacetic acid. Measurement was made at 25°C. The precolumn used was PSS-SDV, 5 μ , 10^3 Å, ID 8.0 mm x 50 mm. Separation was carried out using the columns PSS-SDV, 5 μ , 10^3 and 10^5 and 10^6 Å each with ID 8.0 mm x 300 mm. The sample concentration was 4 g/l, the flow rate 1.0 ml per minute. Measurement was made against PMMA standards.

180° bond strength test (Test C)

20 A strip 20 mm wide of an acrylic PSA coated onto polyester or siliconized release paper was applied to steel plates (Test C1) or to PE plates (Test C2). The PSA strip was pressed onto the substrate twice using a 2 kg weight. The adhesive tape was then immediately peeled from the substrate at an angle of 180° and at 30 mm/min. The steel plates were washed twice with acetone and once with isopropanol. The PE plates used
25 were new each time. The results are reported in N/cm and are averaged from three measurements. All measurements were carried out at room temperature under controlled-climate conditions.

Shear strength (Test D)

30 A strip of the adhesive tape 13 mm wide was applied to a smooth steel surface which had been cleaned three times with acetone and once with isopropanol. The area of application was 20 mm x 13 mm (length x width). The adhesive tape was then pressed onto the steel support four times with an applied pressure of 2 kg. The systems were subjected to loading at room temperature using a 1 kg weight. The shear stability times

measured are reported in minutes and correspond to the average of three measurements.

Production of the samples

5

Polymer 1

A 200 L reactor conventional for free radical polymerizations was charged with 26 kg of methyl acrylate, 32 kg of 2-ethylhexyl acrylate, 32 kg of butyl acrylate and 53.3 kg of acetone/isopropanol (85:15). After nitrogen gas had been passed through the reactor for 45 minutes with stirring, the reactor was heated to 58°C and 40 g of 2,2'-azoisobutyronitrile (AIBN) were added. The external heating bath was then heated to 75°C and the reaction was carried out constantly at this external temperature. After 1 hour of reaction a further 40 g of AIBN were added. After 5 hours and 10 hours dilution was carried out with 15 kg of acetone/isopropanol (85:15) each time. After 6 hours and 8 hours 100 g of dicyclohexyl peroxydicarbonate (Perkadox 16®, Akzo Nobel) in solution in 800 g of acetone were added in each case. The reaction was terminated after 24 hours and the product cooled to room temperature. Determination of the molecular weight by Test B gave an M_w of 374 000 g/mol with a polydispersity M_w/M_n of 6.2.

Polymer 2

A 200 L reactor conventional for free radical polymerizations was charged with 26 kg of isobornyl acrylate, 32 kg of 2-ethylhexyl acrylate, 32 kg of butyl acrylate and 53.3 kg of acetone/isopropanol (85:15). After nitrogen gas had been passed through the reactor for 45 minutes with stirring, the reactor was heated to 58°C and 40 g of 2,2'-azoisobutyronitrile (AIBN) were added. The external heating bath was then heated to 75°C and the reaction was carried out constantly at this external temperature. After 1 hour of reaction a further 40 g of AIBN were added. After 5 hours and 10 hours dilution was carried out with 15 kg of acetone/special boiling point spirit 60/95 (50:50) each time. After 6 hours and 8 hours 100 g of dicyclohexyl peroxydicarbonate (Perkadox 16®, Akzo Nobel) in solution in 800 g of acetone were added in each case. The reaction was terminated after 24 hours and the product cooled to room temperature. Determination of the molecular weight by Test B gave an M_w of 394 000 g/mol with a polydispersity M_w/M_n of 6.5.

Reference example 1:

Polymer 1 was blended in solution with 30% by weight of a C₅-C₉ HC resin from VFT Rüttgers (TK 90 H) with 5% by weight of a phthalic ester (Palatinol™ AH, BASF AG) and 1% by weight of trifunctional acrylate (SR 444, Cray Valley) and the blend was subsequently freed from solvent under reduced pressure and at a temperature of 120°C.

Reference example 2:

Polymer 2 was blended in solution with 30% by weight of a C₅-C₉ HC resin from VFT Rüttgers (TK 90 H) with 5% by weight of a phthalic ester (Palatinol™ AH, BASF AG) and 1% by weight of trifunctional acrylate (SR 444, Cray Valley) and the blend was subsequently freed from solvent under reduced pressure and at a temperature of 120°C.

Example 3:

Polymer 1 was blended in solution with 30% by weight of a C₅-C₉ HC resin from VFT Rüttgers (TK 90 H), with 30% by weight of chalk (Mikrosöhl), with 5% by weight of a phthalic ester (Palatinol™ AH, BASF AG) and 1% by weight of trifunctional acrylate (SR 444, Cray Valley) and the blend was subsequently freed from solvent under reduced pressure and at a temperature of 120°C.

Example 4:

Polymer 2 was blended in solution with 30% by weight of a C₅-C₉ HC resin from VFT Rüttgers (TK 90 H), with 30% by weight of chalk (Mikrosöhl), with 5% by weight of a phthalic ester (Palatinol™ AH, BASF AG) and 1% by weight of trifunctional acrylate (SR 444, Cray Valley) and the blend was subsequently freed from solvent under reduced pressure and at a temperature of 120°C.

i) Production of specimens for determining the shrinkback

Examples 1 to 4 were coated through a coathanger extrusion die with a die gap of 300 µm and a coating width of 33 cm at 170°C (melt temperature) with a web speed of 10 m/min onto a 12 µm PET film coated with 1.5 g/m² of silicone (polydimethylsiloxane). At an application rate of 100 g/m² (corresponding to a PSA film approximately 100 µm thick) a draw ratio of 3:1 was set.

The siliconized PET film was passed over a steel roller rotating in the same direction, which was heated at 60°C. Then, in an in-line process, after a section of about 5 m, the

PSA tape was crosslinked using electron beams. Electron beam crosslinking was carried out using an instrument from the company Electron Crosslinking AB, Halmstad, Sweden. The coated PSA tape was passed over a chill roll, which is a standard feature, beneath the Lenard window of the accelerator. In the zone of irradiation the atmospheric oxygen was displaced by flushing the pure nitrogen. The web speed was in each case 10 m/min. Irradiation was carried out through the tape with an acceleration voltage of 180 kV and with a dose of 80 kGy (kilograys).

The shrinkback was determined by carrying out Test A.

Results

In a first investigation the degree of orientation of the individual PSAs of Examples 1 to 4 was determined after coating. This was done by determining the shrinkback in the free film in accordance with test method A, the values found are compiled in table 1.

Table 1. Overview of shrinkback values found in the free film (Test B).

Example	Shrinkback in the free film (Test B)
Reference example 1	7%
Reference example 2	6%
Example 3	2%
Example 4	2%

The reference examples 1 and 2 in table 1 exhibit a more pronounced resilience (shrinkback) than the inventive examples 3 and 4. Through the addition of the Mikrosöhl chalk there is a distinct reduction in the resilience.

In table 2 below, the technical adhesive data for all examples, 1 to 4, were determined. The procedure was along the lines of test methods C and D.

Table 2: Overview of the technical adhesive properties found

Example	Bond strength on steel (Test C1)	Bond strength on PE (Test C2)	Shear stability times (Test D)
Reference example 1	11.2 N/cm	4.0 N/cm	1860 min
Reference example 2	12.5 N/cm	3.2 N/cm	3420 min
Example 3	11.4 N/cm	4.1 N/cm	2015 min
Example 4	12.4 N/cm	3.4 N/cm	3405 min

Application rate: 50 g/mm²

5 A comparison of the bond strengths of reference examples 1 and 2 with the inventive examples 3 and 4, respectively, shows that for the comparable pairings virtually the same technical adhesive properties were measured. The differences are situated within the bounds of the inaccuracy of the test measurement method.

10 By adding chalk and avoiding carboxyl- or hydroxyl-containing comonomers it was therefore possible to retain both the shrinkback capacity and the technical adhesive properties. Moreover, as a result of the chalk filler, a distinct reduction was achieved in the production costs of the acrylic hotmelt PSA as well.

Claims

1. A hotmelt pressure sensitive adhesive comprising at least one polyacrylate component and an added filler comprising carbonate, said at least one polyacrylate component

– is based, with a mass fraction of at least 50% by weight, on at least one acrylic and/or methacrylic ester of the general formula (I)



where $\text{R}_1 = \text{H}$ or CH_3 and R_2 is an unbranched, branched or cyclic alkyl radical having 1 to 22 carbon atoms and

– is substantially free from polar groups.

2. The adhesive as claimed in claim 1, **wherein** said at least one polyacrylate component has an average molar mass M_w of not more than 500 000 g/mol, in particular not more than 450 000 g/mol, especially not more than 400 000 g/mol.

3. The adhesive as claimed in claim 1 or 2, **wherein** the added filler comprising calcium carbonate is chalk.

4. The adhesive as claimed in any of the preceding claims, **wherein** the added filler comprising calcium carbonate has a mass fraction of at least 10%, in particular at least 15%, based on the polyacrylate component.

5. The adhesive as claimed in any of the preceding claims, exhibiting a shrinkback after extrusion coating of not more than 5%, in particular not more than 4%, especially not more than 3%.

6. The adhesive as claimed in any of the preceding claims, **wherein** said at least one polyacrylate component is substantially free of carboxyl or hydroxyl groups.

7. The adhesive as claimed in any of the preceding claims, **wherein** the group R_2 of the general formula (1) is selected from the group consisting of unbranched, branched, and cyclic C_4 to C_{14} alkyl radicals, especially C_4 to C_9 alkyl radicals.

8. The adhesive as claimed in any of the preceding claims, **wherein** the group R_2 of the general formula (1) is selected from the group consisting of bridged or unbridged, alkylated or unalkylated cycloalkyl radicals having at least 6 carbon atoms.

9. The adhesive as claimed in either of claims 7 or 8, **wherein** the at least one acrylic and/or methacrylic ester of the general formula (I) is selected from the following group, consisting of methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, n-pentyl acrylate, n-hexyl acrylate, n-heptyl acrylate, n-octyl acrylate, n-octyl methacrylate, n-nonyl acrylate, lauryl acrylate, stearyl acrylate, behenyl acrylate, isobutyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, isooctyl acrylate, isooctyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, isobornyl acrylate, isobornyl methacrylate, and 3,5-dimethyladamantyl acrylate.

10. The adhesive as claimed in any of the preceding claims, **wherein** said at least one polyacrylate component is based on at least one comonomer as well as on said at least one acrylic and/or methacrylic ester.

11. The adhesive as claimed in claim 10, **wherein** the at least one comonomer is a compound selected from the group of the N-alkyl-substituted amides, especially from the group containing N,N-dimethylacrylamide, N,N-dimethylmethacrylamide, N-tert-butylacrylamide, N-vinylpyrrolidone, N-vinyl lactam, dimethylaminoethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl acrylate, diethylaminoethyl methacrylate, N-(butoxymethyl)methacrylamide, N-(ethoxymethyl)acrylamide, and N-isopropylacrylamide.

12. The adhesive as claimed in either of claims 10 and 11, **wherein** the at least one comonomer is a compound selected from the group containing maleic anhydride, itaconic anhydride, glyceridyl methacrylate, phenoxyethyl acrylate, phenoxyethyl methacrylate, 2-butoxyethyl acrylate, 2-butoxyethyl methacrylate, cyanoethyl acrylate, cyanoethyl methacrylate, glyceryl methacrylate, and tetrahydrofurfuryl acrylate.

13. The adhesive as claimed in claim 10 or 11, **wherein** the at least one comonomer is a compound selected from the group containing vinyl esters, vinyl ethers, vinyl halides, vinylidene halides, vinyl compounds having aromatic rings or heterocycles in

α -position, especially containing vinyl acetate, vinyl formamide, vinyl pyridine, ethyl vinyl ether, vinyl chloride, vinylidene chloride, and acrylonitrile.

14. The adhesive as claimed in claim 10 or 11, **wherein** the at least one comonomer is a photoinitiator having a copolymerizable double bond, especially Norrish I or Norrish II photoinitiators, benoin acrylates or acrylated benzophenones.

15. The adhesive as claimed in any of the preceding claims 10 to 14, **wherein** at least one further component having a high static glass transition temperature is added to the at least one comonomer, in particular an aromatic vinyl compound, preferably with C_4 to C_{18} aromatic or heteroaromatic.

16. The adhesive as claimed in any of the preceding claims, which is admixed with at least one resin component in particular from the group containing pinene resins, indene resins, and rosins, or their derivatives or salts; aliphatic, aromatic or alkylaromatic hydrocarbon resins, especially C_5 to C_9 hydrocarbon resins; hydrogenated hydrocarbon resins; substituted or unsubstituted hydrocarbon resins, natural resins, terpene resins, and terpene-phenolic resins.

17. The adhesive as claimed in any of the preceding claims, to which further additives are added, especially plasticizers, nucleators, expandants, compounding agents, aging inhibitors, crosslinkers and/or promoters.

18. A process for preparing a hotmelt pressure sensitive adhesive as claimed in any of claims 1 to 17, where

(a) at least one polyacrylate component is prepared by at least partial polymerization of at least one acrylic and/or methacrylic ester of the general formula (I)

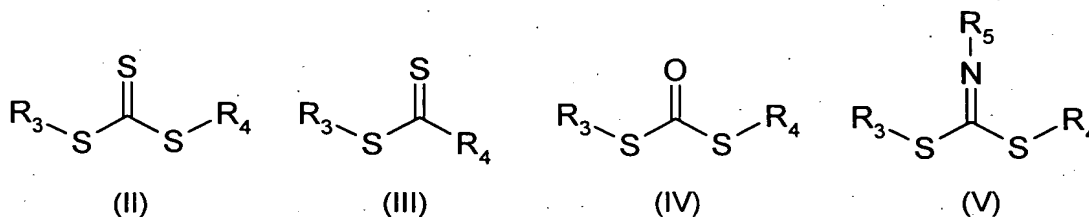


where R_1 is H or CH_3 and R_2 is an unbranched, branched or cyclic C_1 to C_{22} alkyl radical, in the presence where appropriate of at least one comonomer, and

(b) before or after the copolymerization a filler comprising calcium carbonate is admixed.

19. The process as claimed in claim 18, wherein the polymerization is conducted in solution or without solvent.

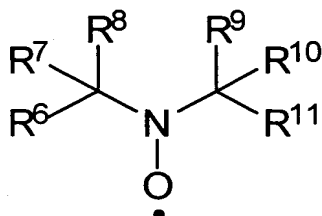
20. The process as claimed in claim 18 or 19, wherein the polymerization is conducted in the presence of at least one control reagent of the general formula (II), (III), (IV) and/or (V)



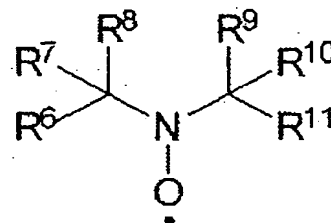
in which R₃, R₄, and R₅ independently of one another or identically are chosen from

- branched and unbranched C₁ to C₁₈ alkyl radicals; C₃ to C₁₈ alkenyl radicals; C₃ to C₁₈ alkynyl radicals;
- C₁ to C₁₈ alkoxy radicals;
- C₃ to C₁₈ alkynyl radicals; C₃ to C₁₈ alkenyl radicals; C₁ to C₁₈ alkyl radicals substituted by at least one OH group or a halogen atom or a silyl ether;
- C₂-C₁₈ heteroalkyl radicals having at least one O atom and/or one NR* group in the carbon chain, R* being any radical (particularly an organic radical);
- C₃-C₁₈ alkynyl radicals, C₃-C₁₈ alkenyl radicals, C₁-C₁₈ alkyl radicals substituted by at least one ester group, amine group, carbonate group, cyano group, isocyano group and/or epoxy group and/or by sulfur;
- C₃-C₁₂ cycloalkyl radicals;
- C₆-C₁₈ aryl or benzyl radicals;
- hydrogen.

21. The process as claimed in claim 18 or 19, wherein the polymerization is conducted in the presence of at least one control reagent of the general formula (VI) and/or (VII)



(VI)



(VII)

where R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , and R_{13} independently of one another denote the following compounds or atoms:

- i) halides, such as chlorine, bromine or iodine, for example
- ii) linear, branched, cyclic, and heterocyclic C_1 to C_{20} hydrocarbons, which may be saturated, unsaturated or aromatic,
- iii) esters $-COOR_{14}$, alkoxides $-OR_{15}$ and/or phosphonates $-PO(OR_{16})_2$, where R_{14} , R_{15} or R_{16} stand for radicals from group ii).

22. The use of a hotmelt pressure sensitive adhesive as claimed in any of claims 1 to 17 for producing a pressure sensitive adhesive tape comprising a backing material which is impregnated by a flame retardant and coated on one or both sides with said adhesive.

23. The use as claimed in claim 11, **wherein** the backing material used is a nonwoven, in particular a PET nonwoven or a woven-nonwoven composite, or a woven fabric.

24. The use as claimed in claim 22 or 23, **wherein** the backing material is coated with the hotmelt pressure sensitive adhesive from the melt by a hotmelt process, in particular by roll coating, in a melt die process or by extrusion coating.

25. The use as claimed in any of claims 22 to 24, **wherein** following its application to the backing material the hotmelt pressure sensitive adhesive is crosslinked, in particular with UV radiation and/or with electron beams and/or by means of other high-energy irradiation.

Abstract

- 5 The invention relates to a hotmelt pressure sensitive adhesive (PSA), in particular an acrylic hotmelt PSA, featuring low shrinkback after extrusion coating, to a process for preparing it, and to its use for producing PSA tapes.

10 The hotmelt pressure sensitive adhesive of the invention comprises at least one polyacrylate component and added filler comprising calcium carbonate, preferably taking the form of chalk. Said at least one polyacrylate component

- is based, with a mass fraction of at least 50% by weight, on at least one acrylic and/or methacrylic ester of the general formula (I)



15 where $\text{R}_1 = \text{H}$ or CH_3 and R_2 is an unbranched, branched or cyclic alkyl radical having 1 to 22 carbon atoms and

- is substantially free from polar groups, especially carboxylic acid or hydroxyl groups.